ФЕДЕРАЛЬНОЕ Государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования

**«Московский Государственный медико-стоматологический университет им. а.и. Евдокимова»**

министерства здравоохранения российской федерации

**Кафедра общей и биоорганической химии**

**О.Ю. Васильева, М.Б. Гокжаев, Н.А. Плесская,**

**А.А. Прокопов, В.Д. Скопинцев**

**Общая химия**

Часть V

**Гетерогенные равновесия**

**Комплексные соединения**

Учебное пособие по общей химии

для самостоятельной работы студентов

медицинских вузов

Москва 2017

ББК 24.1 я 73

O-28

УДК 546 (075.8)

Рецензенты: зав. кафедрой общей химии ММА им. И.В. Сеченова, академик РАО, профессор В.А. Попков,

зав. кафедрой нормальной физиологии и медицинской физики МГМСУ им. А.И. Евдокимова,

член-корреспондент РАН, д. м. н., академик РАЕН

профессор С.С. Перцов

О.Ю. Васильева, М.Б. Гокжаев, Н.А. Плесская, А.А. Прокопов, В.Д. Скопинцев. Общая химия, часть V. Учебно-методическое пособие. М., МГМСУ, 2017, 87 с.

Рекомендуется для студентов, обучающихся по специальностям 31.05.03 Стоматология и 31.05.01 Лечебное дело

Под редакцией профессора А.А. Прокопова

Компьютерный дизайн: М.Б. Гокжаев

Настоящее учебное пособие включает в себя разделы, посвященные гетерогенным равновесиям и комплексным соединениям.

В каждом разделе пособия изложение теоретического материала сопровождается разбором эталонных задач. В конце каждой темы приводятся вопросы и задачи для самостоятельной работы студентов.

Настоящее пособие рекомендуется использовать студентам стоматологических, лечебных и педиатрических факультетов медицинских вузов Российской Федерации для подготовки к занятиям по общей химии.

© МГМСУ, 2017

© О.Ю. Васильева, М.Б. Гокжаев, Н.А. Плесская, А.А. Прокопов, В.Д. Скопинцев, 2017.

содержание

|  |  |
| --- | --- |
| ГЛАВА 1. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ | 1 |
| 1.1. Произведение растворимости | 2 |
| 1.2. Условия образования и растворения осадка | 8 |
| 1.2.1. Термодинамика процесса образования осадка | 8 |
| 1.2.2. Кинетика процесса образования осадка | 9 |
| 1.3. Смещение гетерогенного равновесия | 9 |
| 1.3.1. Влияние одноимённого иона | 9 |
| 1.3.2. Влияние посторонних ионов | 11 |
| 1.3.3. Влияние кислотности среды | 11 |
| 1.3.4. Влияние комплексообразования | 14 |
| 1.3.5. Влияние окислительно-восстановительных процессов | 15 |
| 1.3.6. Влияние конкурирующих гетерогенных равновесий | 17 |
| 1.4. Биологическая роль гетерогенных равновесий | 19 |
| Примеры решения задач | 23 |
| Вопросы для самоконтроля | 30 |
| Варианты задач для самостоятельного решения | 32 |
| ГЛАВА 2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ | 38 |
| 2.1. Строение комплексных соединений | 38 |
| 2.2. Основные характеристики комплексных соединений | 40 |
| 2.3. Классификация комплексных соединений | 42 |
| 2.4. Природа химической связи в комплексных соединениях | 42 |
| 2.5. Изомерия комплексных соединений | 45 |
| 2.5.1. Геометрическая изомерия | 45 |
| 2.5.2. Оптическая изомерия | 46 |
| 2.5.3. Сольватная изомерия | 46 |
| 2.5.4. Ионизационная изомерия | 47 |
| 2.5.5. Координационная изомерия | 47 |
| 2.6. Номенклатура комплексных соединений | 47 |
| 2.7. Ионные равновесия в растворах комплексных соединений | 48 |
| 2.7.1. Разрушение комплексного иона | 49 |
| 2.8. Хелаты и внутрикомплексные соединения | 51 |
| 2.8.1. Комплексонометрия | 53 |
| 2.9. Биологическая роль комплексных соединений | 55 |
| 2.9.1. Металлопротеины | 55 |
| 2.9.2. Витамины | 57 |
| 2.9.3. Ферменты | 58 |
| 2.9.4. Токсикологическая роль комплексообразования | 59 |
| Примеры решения задач | 65 |
| Вопросы для самоконтроля | 75 |
| Варианты задач для самостоятельного решения | 78 |

**ГЛАВА 1. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ**

Термодинамическую систему, все свойства которой во всех точках одинаковы, либо плавно изменяются от точки к точке, называют **гомогенной**.

Гомогенная система может состоять из нескольких веществ, называемых **компонентами**. Гомогенными системами являются, например, водные растворы хорошо растворимых солей [NaCl, KCl, Ca(NO3)2] и органических соединений (этилового спирта, уксусной кислоты).

Термодинамическую систему, свойства которой от точки к точке изменяются скачкообразно, называют **гетерогенной**. Такая система состоит из нескольких гомогенных частей. Гомогенную часть гетерогенной системы называют **фазой**. Каждая фаза характеризуется массой, геометрическими размерами, и, главное, наличием **границы раздела**, отделяющей её от других фаз.

Гетерогенными системами являются, например, жидкость – пар, твёрдый осадок – насыщенный раствор, твёрдое тело – газ.

Следует отметить, что фазовый состав гетерогенной системы вовсе не предполагает различного агрегатного состояния составных частей системы. Так, например, гетерогенной является система вода-бензол. Обе фазы являются жидкими, но при этом в системе имеется граница раздела фаз, так как жидкости не смешиваются друг с другом.

Равновесия, которые устанавливаются на границе раздела фаз, называют **гетерогенными равновесиями**.

Гетерогенные равновесия играют существенную роль в жизнедеятельности организмов. Наиболее распространены гетерогенные равновесия, связанные с образованием твёрдой фазы малорастворимых соединений, контактирующих с раствором. Формирование костной ткани, неорганическую основу которой составляет гидроксиапатит, − наиболее типичный пример гетерогенного равновесия в живом организме.

В организме человека гетерогенные равновесия могут играть и негативную роль − под воздействием некоторых неблагоприятных факторов в реальных средах организма может начаться образование твёрдой фазы, свидетельствующее о патологии. Наиболее распространёнными случаями являются, например, образование жёлчных камней, камней в мочевом пузыре, отложение уратов (солей мочевой кислоты) при подагре.

Исследование количественных изменений в организме, связанных с протеканием подобных процессов, может стать значительно эффективнее с привлечением теории гетерогенных равновесий в системе «осадок − насыщенный раствор» и правила произведения растворимости. Это позволит обоснованно принимать комплекс мер, предохраняющих от неблагоприятных внешних воздействий, а в случае патологии − корректировать процессы минерального обмена.

**1.1. Произведение растворимости (ПР)**

Рассмотрим процессы, возникающие при взаимодействии твёрдого вещества KtnAnm ионного типа с водой. Под действием растворителя ионы Ktm+ и Аnn− будут переходить в жидкую фазу и одновременно, за счёт электростатического притяжения, часть перешедших в раствор ионов вновь будет осаждаться на твёрдой фазе. Спустя некоторое время в системе установится равновесие, кинетическим условием которого является равенство скоростей процессов растворения и осаждения, а термодинамическим − постоянство свободной энергии Гиббса (ΔG = 0).

Раствор, находящийся в устойчивомравновесии с твёрдой фазой, называют **насыщенным**. Иными словами, насыщенный раствор − это раствор, в котором при данной температуре содержится максимально возможное количество самопроизвольнорастворённого вещества. Если содержание растворённого вещества меньше максимально возможного, раствор называется **ненасыщенным**, если больше − **пересыщенным**.

Мерой растворимости вещества при данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Поэтому численно растворимость может быть выражена тем же способом, что и концентрация: например, в процентном содержании растворённого вещества в насыщенном растворе или количеством растворённого вещества, содержащимся в 1 л насыщенного раствора.

Нередко используют понятие **коэффициент растворимости**, который выражается массой вещества, способной раствориться в 100 г растворителя при данной температуре.

Для малорастворимых соединений чаще всего используют молярную концентрацию насыщенного раствора, которую называют **растворимостью вещества Р.**

Растворимость твёрдых веществ зависит от природы растворённого вещества и растворителя, а также от состава раствора и температуры. Растворимость газов зависит, главным образом, от температуры, состава раствора и парциального давления.

Влияние природы компонентов раствора выражается простым правилом: *подобное растворяется в подобном*, т.е. растворённые вещества с ионными или сильно полярными ковалентными связями лучше растворяются в полярных растворителях (например, воде), а вещества с малополярными или неполярными связями − в неполярных растворителях (например, гексане).

Растворимость твёрдых тел, как правило, увеличивается с повышением температуры и практически независит от давления. Для газов характерна противоположная зависимость: с ростом температуры их растворимость уменьшается, а при повышении давления − увеличивается.

В водных растворах растворённая часть вещества-электролита, в большинстве случаев, полностью диссоциирует на ионы. Поэтому в системе твёрдое вещество – насыщенный раствор устанавливается равновесие между осадком и ионами, образовавшимися при диссоциации растворённой части вещества:

KtnAnm ⇄ nKtm+ + mAnn−

насыщенный

раствор

осадок

Применив к этому равновесию закон действующих масс, получим выражение для константы равновесия:[[1]](#footnote-1)

.

Для заданного электролита при постоянной температуре   
KC = const. Таким образом:

*В насыщенном растворе малорастворимого сильного электро-лита при данной температуре произведение молярных концентраций его ионов, возведённых в степени их стехиометрических коэффици-ентов, есть величина постоянная и называется* ***произведением растворимости.***

Произведение растворимости **ПР** (или ) количественно харак-теризует растворимость данного вещества при данной температуре.

|  |  |
| --- | --- |
| . | (1) |

В этой формуле m и n – число анионов и катионов в формуле вещества.

Величина ПР зависит от природы электролита, растворителя и температуры. С ростом температуры ПР обычно увеличивается, так как при нагревании раствора для большинства твёрдых веществ характерно увеличение растворимости. В медицинской практике наибольший интерес вызывают водные растворы электролитов, поэтому в рамках данной темы другие растворители использоваться не будут.

**Пример 1.**Написать выражения для ПP следующих солей: AgCl, BaSO4, PbCl2, Ca3(PO4)2.

**Решение.**

|  |  |
| --- | --- |
| AgCl⇄Ag+ + Cl− |  |
| BaSO4⇄Ba2+ + SO42− |  |
| PbCl2⇄Pb2+ + 2Cl− |  |
| Ca3(PO4)2⇄3Ca2+ + 2PO43− |  |

Приведённыеуравнения, написанные на основе классической теории электролитической диссоциации, не вполне точны, так как в них не учтено влияние на растворимость электролита электростатических сил, действующих между ионами. Если учесть это влияние, т. е. вместо концентраций Ktm+ и Аnn− в уравнение (1) подставить их активности в насыщенном растворе, то величина произведения растворимости несколько уменьшится.

Однако, в большинстве случаев, насыщенные растворы малорастворимых электролитов являются очень разбавленными и их ионная сила близка к нулю (так, ионная сила насыщенного раствора BaSO4 имеет порядок 10−5). В таких случаях различия между концентрацией и активностью ионов можно не принимать во внимание.

К хорошо растворимым электролитам правило произведения растворимости неприменимо. Величину ПР можно использовать только в отношении электролитов, растворимость которых в воде не пре-вышает 0,01 моль/л. Численные значения произведения растворимо-сти различных малорастворимых электролитов указаны в таблице 1.

Поскольку растворённая часть сильного электролита полностью распадается на ионы по уравнению:

KtnAnm  nKtm+ + mAnn−,

то при растворимости вещества Р концентрация катионов составит nР, а концентрация анионов − mР.

Тогда:



Следовательно:

|  |  |
| --- | --- |
| **,** | (2) |

где *n, m* − стехиометрические коэффициенты, т.е. число катионов и анионов).

Полученное выражение позволяет рассчитывать концентрацию насыщенного раствора вещества (растворимость) Р (в моль/л) по величине его произведения растворимости ПР.

В некоторых случаях растворимость выражают в г/л. Пересчёт можно выполнить при помощи соотношения:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

где M − молярная масса электролита.

**Пример 2.**Написать выражения, связывающие Р (моль/л) и ПP малорастворимых электролитов: AgI, CaF2, Al(OH)3, Mg3(PO4)2.

**Решение.**

;

;

;

.

**Пример 3.**Определить, какая из солей является более раствори-мой: CaSO4 или BaCO3, если , .

**Решение.**

Растворимость данных солей связана с ПР по одному и тому же уравнению: . В этом смысле соли являются *однотипными* и для сравнения их растворимости достаточно сопоставить величины их ПР. Очевидно, что >, следовательно, сульфат кальция более растворим.

**Пример 4.**Сравнить растворимость солей: AgCl и Ag2CrO4, если , .

**Решение.**

В данном случае сравнение величин ПР недопустимо, так как соли неоднотипны. Действительно:





Таким образом, более растворимой солью является хромат серебра.

Таблица 1. Произведения растворимости некоторых малорастворимых солей и гидроксидов в водных растворах

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вещество | ПР | Вещество | ПР |
| AgCl | 1,8⋅10–10 | CuCN | 3,2⋅10–20 |
| AgBr | 6,0⋅10–13 | Cu(OH)2 | 2,2⋅10–20 |
| AgI | 1,1⋅10–16 | CuSO3 | 2,5⋅10–10 |
| AgCN | 1,4⋅10–16 | CuS | 6,0⋅10–36 |
| AgOCN | 2,3⋅10–7 | FeCO3 | 2,5⋅10–11 |
| AgNO2 | 7,2⋅10–4 | FePO4 | 1,3⋅10–22 |
| AgIO3 | 3,0⋅10–8 | FeS | 5,0⋅10–18 |
| Ag2S | 6,0⋅10–50 | Hg2Cl2 | 1,3⋅10–18 |
| Ag2CO3 | 8,2⋅10–12 | HgS | 4,0⋅10–53 |
| Ag2SO4 | 2,0⋅10–5 | Li2CO3 | 2,0⋅10–3 |
| Ag2CrO4 | 4,0⋅10–12 | LiF | 3,8⋅10–3 |
| Ag2Cr2O7 | 2,0⋅10–7 | Mg(OH)2 | 6,0⋅10–10 |
| Ag3PO4 | 1,0⋅10–20 | MgCO3 | 2,0⋅10–5 |
| Ag3AsO3 | 1,0⋅10–22 | MgC2O4 | 8,6⋅10–5 |
| Al(OH)3 | 1,0⋅10–32 | Mg3(PO4)2 | 1,0⋅10–13 |
| AlPO4 | 5,7⋅10–19 | Mn(OH)2 | 2,0⋅10–13 |
| BaCO3 | 5,1⋅10–9 | MnCO3 | 1,0⋅10–11 |
| BaC2O4 | 1,1⋅10–7 | MnS | 2,5⋅10–10 |
| BaCrO4 | 1,6⋅10–10 | Ni(OH)2 | 2,0⋅10–15 |
| BaF2 | 1,7⋅10–6 | Pb(OH)2 | 5,0⋅10–16 |
| Ba3(PO4)2 | 6,0⋅10–39 | PbF2 | 3,2⋅10–8 |
| BaSO3 | 8,0⋅10–7 | PbCl2 | 2,0⋅10–5 |
| BaSO4 | 1,1⋅10–10 | PbBr2 | 9,1⋅10–6 |
| Ba(OH)2 | 5,0⋅10–3 | PbI2 | 8,0⋅10–9 |
| Ca(OH)2 | 5,5⋅10–6 | PbCO3 | 7,5⋅10–14 |
| CaCO3 | 5,0⋅10–9 | PbCrO4 | 1,8⋅10–14 |
| CaC2O4 | 2,0⋅10–9 | PbS | 1,0⋅10–27 |
| CaSO4 | 2,5⋅10–5 | PbSO4 | 1,6⋅10–8 |
| CaF2 | 4,0⋅10–11 | SrSO4 | 3,2⋅10–7 |
| CaHPO4 | 2,7⋅10–7 | SrCO3 | 1,1⋅10–10 |
| Ca(H2PO4)2 | 1,0⋅10–3 | SrCrO4 | 3,5⋅10–5 |
| Ca3(PO4)2 | 1,0⋅10–29 | SrC2O4 | 5,5⋅10–8 |
| CaC4H4O6 | 7,7⋅10–7 | Sr3(PO4)2 | 1,0⋅10–31 |
| Cd(OH)2 | 2,2⋅10–14 | Zn(OH)2 | 1,2⋅10–17 |
| CdS | 3,6⋅10–29 | ZnCO3 | 1,4⋅10–11 |
| Co(OH)2 | 2,0⋅10–15 | ZnC2O4 | 1,5⋅10–9 |

**1.2. Условия образования и растворения осадка**

**1.2.1. Термодинамика процесса образования осадка**

При любом произвольном соотношении компонентов «твёрдый осадок − раствор» система будет стремиться к состоянию равновесия:

KtnAnm ⇄ nKtm+ + mAnn−.

осадок

насыщенный раствор

Этот процесс можно описать при помощи изотермы Вант-Гоффа:



Подставляя:

,

получим:



В насыщенном растворе:



и ΔG = 0.

В ненасыщенном или пересыщенном растворе величина  называется **произведение концентраций ионов** и обозначается .

Из уравнения изотермы Вант-Гоффа видно, что если  (пересыщенный раствор), то ΔG > 0 и, следовательно, процесс самопроизвольно протекает в обратном направлении, т.е. в сторону образования твёрдой фазы.

В другом случае, если  (ненасыщенный раствор), то ΔG < 0 и процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении,т.е. в сторону растворения осадка.

Таким образом, зная концентрации ионов в растворе, можно прогнозировать направление смещения гетерогенного равновесия:

1) Условие выпадения осадка:

*Если произведение концентраций ионов, возведённых в степени их стехиометрических коэффициентов, превышает произведение растворимости, то происходит образование твёрдой фазы (осадка):*

.

2) Условие растворения осадка:

*Если произведение концентраций ионов, возведённых в степени стехиометрических коэффициентов, не превышает произведениерастворимости, то осадок не образуется, а при наличии в системе твёрдой фазы (осадка) происходит её растворение:*

.

Следует отметить, что для растворения осадка достаточно умень-шить концентрацию одного из ионов. Этого можно достичь, например, добавляя реагент, связывающий ион малорастворимого электролита в растворимое малодиссоциирующее соединение или газообразное вещество.

**1.2.2. Кинетика процесса образования осадка**

Процесс образования твёрдой фазы (осадка) можно рассмат-ривать как двухстадийный:

1 стадия ‑ химическое взаимодействие, т. е. обменная реакция между ионами;

2 стадия ‑кристаллизация, т. е. образование зародышей кристал-лизации и их рост.

Первая стадия протекает с довольно высокой скоростью, вторая − значительно медленнее.

Это обстоятельство объясняет тот факт, что при достижении условия выпадения осадка последний не всегда образуется момен-тально. Он может появиться через несколько часов, а то и суток.

В целом, кинетика процесса образования осадка довольно сложна и в рамках данного пособия подробно не рассматривается.

**1.3. Смещение гетерогенного равновесия**

**1.3.1. Влияние одноимённого иона**

Из постоянства величины ПР не следует постоянство концен-траций отдельных ионов, и концентрацию каждого из них можно варьировать в определённых пределах. Так, можно увеличить концен-трацию иона Аnn− (или Ktm+), добавив, например, вещество с одно-имённым ионом – это немедленно отразится на состоянии равно-весия: оно сдвинется в направлении образования осадка, т. к. избы-точное, по сравнению с равновесным количеством, содержание ионов Аnn− (или Ktm+) приведет к увеличению скорости реакции осаждения (nKtm+ + mАnn−  KtnAnm).

При добавлении одноимённого иона, например Аnn−, в системе установится равновесие, которое будет по-прежнему описываться уравнением (1) и количественно характеризоваться той же величиной , но другими равновесными концентрациями ионов Ktm+ и Аnn−. Концентрация ионов Ktm+ во вновь установившемся равновесии уменьшится по сравнению с предыдущим равновесным состоянием (до добавления избыточного количества иона Аnn−) за счёт того, что часть ионов Ktm+ вступит в реакцию осаждения с избыточным количеством ионов Аnn−. Концентрация ионов Аnn−, наоборот, будет больше, чем в предыдущем равновесии.

**Пример 5.** Сравнить растворимость сульфата бария в воде и в растворе хлорида бария с С(BaCl2) = 0,01 моль/л.

**Решение.**

Растворимость сульфата бария (ПР = 1,1∙10−10) в воде составляет:

.

Очевидно, что в насыщенном растворе BaSO4:

P(BaSO4) = C(Ba2+) = C(SO42−).

Добавление в раствор растворимой соли бария приводит к повы-шению концентрации ионов Ba2+. Согласно принципу Ле Шателье, равновесие:

BaSO4 ⇄ Ba2+ + SO42−

осадок

насыщенный

раствор

смещается в сторону образования осадка и растворимость сульфата бария снижается.

В данном случае концентрация катионов бария складывается из концентрации ионов Ba2+ в насыщенном растворе BaSO4 (10−5 моль/л) и концентрации катионов, образовавшихся при диссоциации BaCl2 (0,01 моль/л). Ввиду того, что концентрация ионов Ba2+ в насыщенном растворе BaSO4 на три порядка меньше, чем в растворе BaCl2, то ей можно пренебречь, считая, что С(Ва2+) = 0,01 моль/л.

Поэтому:

.

Отсюда:



Таким образом, при осаждении сульфатов в виде BaSO4 добав-ление BaCl2 понижает растворимость сульфата бария и способствует более полному выведению сульфатов из раствора.

**1.3.2. Влияние посторонних ионов**

Введение в насыщенный раствор вещества-электролита, не содержащего одноимённых ионов с осадком, напротив, повышает растворимость соединения (*солевой эффект).* Причиной солевого эффекта является усиление межионных взаимодействий, способст-вующих переходу ионов вещества из кристаллической решетки (твёрдой фазы) в раствор.

Так, растворимость сульфата бария в растворе хлорида натрия − сильного электролита, не образующего одноимённых ионов с осадком − выше, чем в чистой воде.

**1.3.3. Влияние кислотности среды**

В некоторых случаях малорастворимые соли слабых кислот растворяются в более сильных кислотах. Добавление сильной кислоты повышает концентрацию ионов H+, которые с анионами соли образуют малодиссоциированную слабую кислоту. При этом концентрация аниона понижается, и гетерогенное равновесие смещается в сторону растворения осадка.

Так, малорастворимый в воде карбонат бария легко растворяется при добавлении соляной кислоты, поскольку из-за протекания реакции:

2H+ + CO32− ⇄ H2CO3 ⇄ СО2 + H2O

в растворе снижается концентрация ионов СО32− и равновесие:

BaCO3 ⇄ Ba2+ + CO32−

насыщенный

раствор

осадок

смещается в сторону растворения осадка.

Рассмотрим процесс растворения малорастворимого сильного электролита, состоящего из однозарядного катиона и однозарядного аниона слабой кислоты KtAn при добавлении кислоты. Подкисление раствора приводит к частичному связыванию аниона в малодиссоци-ированное соединение:

H+ + Аn−  HAn,

поэтому в растворе наряду с ионами Аn− появляются молекулы HАn.

Таким образом, общая концентрация свободных и связанных анионов составит:

*С(An−) = [An−] + [HAn].*

Поскольку

,

то:

.

Отсюда:

.

Выражение для ПР будет иметь вид:

,

следовательно:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Для малорастворимых солей, образованных слабыми двух-основными кислотами, справедливо уравнение:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

Из уравнений (4) и (5) можно сделать следующие выводы:

*Чем больше произведение растворимости соли и чем меньше константа диссоциации образующейся слабой кислоты, тем больше растворяющее действие прибавляемой кислоты на осадок.*

*Чем слабее кислота, соответствующая аниону соли (т.е. чем меньше* *), тем меньшее подкисление раствора требуется для увеличения растворимости соли.*

**Пример 6.** Сравнить растворимость нитрита серебра при pH 7 и pH 3, если , 

**Решение.**

Так как в состав данной соли входит анион слабой одноосновной кислоты, то согласно формуле (4) при pH 7:

.



Поскольку величина 2,5⋅10−4 << 1, то:



При pH 3:



Таким образом, при снижении pH от 7 до 3 растворимость нитрита серебра увеличивается почти в 2 раза.

**Пример 7.** Сравнить растворимость оксалата и тартрата кальция в кислой среде при одинаковом pH, если , , , 

**Решение.**

Оксалат кальция (СаС2О4) и тартрат кальция () имеют сопоставимые значения ПР, но при этом:

 < 

Согласно формуле (5), осадок тартрата кальция растворится при более низкой концентрации ионов Н+ (более высоком значении рН), чем осадок оксалата кальция. Это означает, что при одинаковом pH растворимость тартрата кальция выше, чем оксалата кальция.

Можно привести и другие примеры, подтверждающие справед-ливость уравнений (4) и (5). Действительно, все карбонаты раство-римы даже в слабых кислотах, тогда как большинство фосфатов − только в сильных. Соли, имеющие низкие значения ПР (например, некоторые сульфиды – HgS, Ag2S), не растворимы даже в сильных кислотах. Не растворимы в сильных кислотах и соли, образованные анионами сильных кислот (например, AgCl), так как при этом не образуются малодиссоциированные соединения.

Большинство веществ, представляющих твёрдую фазу в биосис-темах в норме и при патологии, являются кальциевыми солями слабых кислот и их растворимость увеличивается с повышением кислотности среды. При этом легче растворяются соли, образованные более слабыми кислотами.

**1.3.4. Влияние комплексообразования**

Присутствие веществ, способных образовывать с ионами, входя-щими в состав осадка, прочные комплексные соединения, также спо-собствует растворению осадка. При этом в реакцию комплексооб-разования вступают ионы, входящие в состав осадка, и понижение их концентрации смещает гетерогенное равновесие в сторону раство-рения осадка.

Так, малорастворимый в воде и сильных кислотах хлорид серебра AgCl легко растворяется в водном растворе аммиака за счёт образо-вания малодиссоциированного комплексного катиона [Ag(NH3)2]+:

Ag+ + 2(NH3⋅H2O)  [Ag(NH3)2]+ + 2H2O.

Понижение концентрации катионов Ag+ смещает равновесие AgCl ⇄ Ag+ + Cl− вправо, т.е. в сторону растворения осадка.

Оба процесса (осаждения и комплексоообразования) характери-зуются величинами ΔG0. Так, для процесса осаждения, который протекает по уравнению:

nKtm+ + mAnn−  KtnAnm(тв.)

осадок

насыщенный

раствор

величину ΔG0 можно рассчитать по уравнению:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

или:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

Для процесса комплексообразования:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (7) |

где *Kуст* и *Kнест* − константы равновесия процессов комплексо-образования и диссоциации комплекса, соответственно (подробнее см. главу «Комплексные соединения»).

Из уравнений (6) и (7) видно, что чем меньше величина ПР или , тем больше убыль энергии Гиббса при образовании, соответ-ственно, осадка или комплекса.

Если выполняется соотношение:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (8) |

то вследствие выигрыша энергии произойдет растворение осадка[[2]](#footnote-2).

Таким образом:

*Чем прочнее образующееся комплексное соединение (чем больше*  *или меньше* *), тем больше смещено равновесие в сторону образования комплекса, т. е. растворения осадка.*

**Пример 8.** Объяснить эффект осветления раствора, содержащего взвесь Zn(OH)2 в воде, при добавлении избытка щелочи.

**Решение.**

Осветление раствора происходит за счёт протекания реакции:

Zn(OH)2 + 2OH−  [Zn(OH)4]2−,

которая сопровождается образованием хорошо растворимого комп-лексного соединения.

**1.3.5. Влияние окислительно-восстановительных процессов**

Если в состав малорастворимого электролита входит ион, способ-ный проявлять окислительные (восстановительные) свойства, то добавление соответствующего восстановителя (окислителя) к насы-щенному раствору этого вещества может способствовать увеличению его растворимости.

Так, практическине растворимый в воде и в сильных кислотах осадок CuS растворяется в азотной кислоте HNO3 за счёт окисления ионов S2−:

NO3− + 4H+ + 3ē  NO + 2H2O

S2− + 4H2O − 8ē  SO42− + 8H+

В результате ионов S2− становится меньше, и гетерогенное рав-новесие CuS ⇄ Cu2+ + S2− смещается в сторону растворения осадка.

Изменение энергии Гиббса ΔG0 при протекании окислительно-восстановительного процесса определяется разностью стандартных потенциалов окислителя и восстановителя (подробнее см. Общая химия, ч. IV, глава «Электродные потенциалы на границе раздела фаз», МГМСУ, 2011):

|  |  |
| --- | --- |
| , | (9) |

где .

Если ΔG0 окислительно-восстановительной реакции превышает ΔG0процесса осаждения, то происходит растворение осадка. Процесс растворения осадка тем более вероятен, чем больше разность стандартных потенциалов окислителя и восстановителя (ЭДС), т. е. чем более сильный окислитель применен для растворения осадка со свойствами восстановителя или чем более сильный восстановитель использован для растворения осадка со свойствами окислителя.

**Пример 9.** Определить, какой из имеющихся окислителей, KМnО4 или I2, более эффективен при растворении осадка СаС2О4.

**Решение.**

Для растворения СаС2О4, содержащего анион С2О42−, который проявляет свойства восстановителя, следует взять KМnО4, а не I2, так как первый является более сильным окислителем. Действительно:

; ; ,

следовательно, в первом случае: ЭДС1 = 1,51 − (−0,49) = 2 В, а во втором: ЭДС2 = 0,53 − (−0,49) = 1,02 В, т. е. в два раза меньше.

**1.3.6. Влияние конкурирующих гетерогенных равновесий**

Присутствие в биожидкостях большого числа ионов приводит к тому, что одновременно могут образовываться несколько малорастворимых электролитов. Последовательность выпадения осадков, в большинстве случаев, определяется уравнением (6), и для однотипных электролитов справедливоправило:

*Чем меньше ПР осадка, тем раньше или при меньшей концен-трации ионов Ktm+ или Аnn−, начнет выпадать осадок.*

**Пример 10.** Определить минимальные концентрации ионов Ca2+ и Sr2+, при которых в растворе серной кислоты с С(H2SO4) = 0,01 моль/л образуются осадки, если , .

Произойдет ли образование осадка, если концентрации катионов одинаковы и составляют С(Ca2+) = С(Sr2+) = 10−4 моль/л?

**Решение.**

Концентрации ионов кальция и стронция, при которых из раст-вора с С(SO42−) = 0,01 моль/л начнется выпадение осадка, равны:

;

.

Следовательно, осадок SrSO4 выпадет при меньшей концент-рации катионов, чем осадок CaSO4.

Если концентрации катионов одинаковы и равны 10−4 моль/л, то при концентрации С(SO42−) = 0,01 моль/л сначала будет образовываться осадок SrSO4, а не CaSO4, так как соотношение между  и ПР осадков различное:

;

.

В случае конкурирующих гетерогенных равновесий разнотипных электролитов для установления последовательности выпадения осадков следует сравнивать не значения ПР, а величины растворимостей, расчёт которых проводится по формуле (2). Очевидно, что в первую очередь будет выпадать осадок, который имеет наименьшую растворимость. Зная величины ПР, можно выделять из смеси катионов или анионов отдельный компонент в виде осадка. Такой подход лежит в основе фракционного разделения катионов или анионов.

**Пример 11.** Определить, какой из имеющихся реактивов: йодид натрия, карбонат натрия или сульфид натрия может быть использован для отделения магния от свинца в растворе, содержащем одинаковые концентрации (по 0,001 моль/л) нитратов магния и свинца.

**Решение.**

В водном растворе ион Рb2+ образует с ионом I− малорастворимый осадок РbI2 (), тогда как MgI2 хорошо растворим. Поэтому соль NaI может быть использована для отделения Рb2+ от Mg2+ путём перевода свинца в осадок.

Взаимодействуя с ионом CO32−, ионы Рb2+ и Mg2+ в обоих случаях образуют малорастворимые соединения РbCO3 и MgCO3.

Концентрация карбонат-ионов, необходимая для выпадения осад-ков, составляет:

в случае MgСО3: ;

в случае PbСО3: .

Если добавлять карбонат натрия к раствору в таких количествах, чтобы концентрация СО32− не превышала 0,02 моль/л, то можно оса-дить свинец в виде PbCO3, а магний останется в растворе.

С ионом S2−оба катиона (Mg2+ и Pb2+) образуют малорастворимые соединения MgS () и PbS ().

Образование осадка начнется при концентрации сульфид ионов:

в случае MgS: ;

в случае PbS: .

Из приведённого расчёта видно, что концентрация сульфид-ионов очень мала, поэтому поддерживать её величину на уровне, достаточном для выпадения осадка одного из компонентов, практически невозможно.

Таким образом, использовать Na2S для отделения Рb2+ от Mg2+ нецелесообразно.

**1.4. Биологическая роль гетерогенных равновесий**

Рассмотренная теория гетерогенного равновесия и факторы, влияющие на него, позволяют медикам со знанием дела использовать препараты, применяемые для коррекции гетерогенных равновесий в организме.

Важную роль в организме играют гетерогенные равновесия между ионами Са2+, HРО42−, ОН− и костной тканью, основу которой составляет гидроксиапатит Са10(РО4)6(ОН)2. Действительно, формирование костной ткани – это результат протекания процессов осаждения − **минерализации** и растворения − **деминерализации.** Около 30% костной ткани составляют органические соединения, в основном коллагеновые волокна, 70% − неорганические вещества (дентин содержит около 75% неорганического вещества и имеет плотность бòльшую, чем кости скелета).

Для нормального функционирования организма вреден как недостаток кальция, так и его избыток. В первом случае для смещения гетерогенного равновесия в сторону образования гидроксиапатита принимают растворимые соли кальция.

При избытке ионов Са2+ в организме самопроизвольно происходит смещение гетерогенного равновесия в сторону образования осадка, что может сопровождаться окостенением скелета, артритом и другими физиологическими отклонениями. В этом случае применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), которую также называют трилон Б (Na2H2Tr). При этом ионы Са2+ связываются в прочный растворимый комплекс:

Са2+ + H2Tr2−  CaTr2− + 2H+

и выводятся из организма. Потеря ионов Са2+ возмещается за счёт мобилизации кальция из костной ткани и избыточных отложений солей кальция в организме.

Костная ткань также выполняет функцию своеобразного минерального депо, содержащего катионы практически всех металлов, присутствующих в организме.

Часть ионов Ca2+ в костной ткани замещена ионами Mg2+. Незначительная часть ионов OH− замещена ионами фтора. Это приводит к уплотнению кристаллической решётки, а следовательно, к увеличению твёрдости и повышению устойчивости соединения к действию кислот.

*Явление замещения ионов в узлах кристаллической решётки другими ионами, имеющими сходные кристаллохимические характеристики, называется* ***изоморфизмом****.*

Таким образом, помимо гидроксиапатита в состав костной ткани входят и другие неорганические минералы:

CaНPO4·2H2O − гидрофосфат кальция (брушит);

Ca10(PO4)6СO3− карбонапатит;

Ca8H2(PO4)6 5H2O − фосфат октакальция;

Mg10(PO4)6(OH)2.

На явлении изоморфизма основано возможное замещение кальция на близкие ему по свойствам бериллий, стронций, барий. Это термодинамически выгодно, так как приводит к образованию менее растворимых соединений: Be5(PO4)3OH, Sr5(PO4)3OH, Bа5(PO4)3OH.

Ионы Ве2+, вытесняя ионы Са2+ из костной ткани, вызывают еёразмягчение, т.к. ионный радиус Ве2+ меньше ионного радиуса Са2+. Это приводит к заболеванию − **бериллозу** (бериллиевый рахит).

Стронций поступает в организм вместе с пищей и часть ионов Sr2+ включается в состав костной ткани, что вызывает ломкость кости **(стронциевый рахит).** Особую опасность представляет собой радиоактивный изотоп стронций-90 (период полураспада 27,7 года): Оседая в костях, Sr90 облучает красный костный мозг, нарушает кроветворение, что приводит к развитию онкологических заболеваний (лейкемии, саркоме), влияет на наследственность.

Распространённым заболеванием является кариес зубов. Эта патология также связана со смещением гетерогенного равновесия. Кариес зубов начинается с образования на поверхности зуба повреждённого участка эмали. Под действием кислот, вырабатываемых бактериями, происходит частичное растворение гидроксиапатита, который входит в состав зубной эмали:

Са10(РО4)6(ОН)2 + 14Н+  10Са2+ + 6Н2РО4− + 2Н2О

В качестве средства, корректирующего нарушение гетерогенного равновесия и повышающего сопротивляемость зубов к кариесу, используют фторид натрия NaF. Применение NaF способствует осаж-дению фторапатита, тем самым ускоряя процесс реминерализации (образование кристаллов):

10Ca2+ + 6PO43− + 2F−  Са10(РО4)6F2

Кроме того, фторид-ионы легко замещают гидроксид-ионы в гидроксиапатите, образуя менее растворимый (и более твёрдый) защитный слой фторапатита:

Са10(РО4)6(ОН)2 + 2F−  Са10(РО4)6F2 + 2ОH−

Следует отметить, что предельно допустимой концентрацией фторид-ионов в питьевой воде является 1 мг/л. Превышение этой концентрации может привести к другому заболеванию − фторозу.

В современной стоматологической практике как компонент биокерамики и в качестве имплантата костной ткани используют также поликристаллический синтетический гидроксиапатит, благодаря его уникальной биосовместимости и чрезвычайно низкой растворимости.

**Ситуационная задача №1**

Содержание в плазме ионов кальция и фосфатов составляет соответственно 2,5 и 1 ммоль/л. На основе приведённых значений ПР кальциевых солей, образующихся в организме в норме и при патологии, рассмотреть процесс образования костной ткани.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Соль | ПР | Соль | ПР |
| Ca3(PO4)2 | 1,0⋅10–29 | Ca4H(PO4)3 | 1,3⋅10–47 |
| CaHPO4 | 2,7⋅10–7 | Ca5(PO4)3OH | 1,6⋅10–58 |
| Ca(H2PO4)2 | 1,0⋅10–3 | Ca10(PO4)6(OH)2 | 2,2⋅10–59 |

**Решение.**

Из приведённых соединений непосредственно образуются только фосфат и гидрофосфаты кальция. Содержание в плазме ионов PO43− крайне мало (они практически отсутствуют), поэтому образование Ca3(PO4)2 можно не рассматривать[[3]](#footnote-3).

Исходя из соотношения концентраций ионов HPO42− и H2PO4−, равного 4:1 (см. Общая химия, ч. III, глава «Буферные растворы, МГМСУ, 2015), несложно заключить, что концентрации этих ионов в плазме составят 8,0⋅10–4 и 2,0⋅10–4 ммоль/л соответственно.

Тогда:



Таким образом, из двух возможных малорастворимых солей кальция образуется менее растворимый гидрофосфат кальция:



Далее коллоидный CaHPO4, окруженный белками и гидратной оболочкой, вместе с током крови направляется в сторону костной ткани, где в **остеобластах** происходит образование костной ткани – минерализация:





Окончательно костная ткань формируется в виде гидроксиапатита Ca10(PO4)6(OH)2, образование которого можно выразить общей схемой:



**Примеры решения задач**

**Задача №1**

При 250С в 1 л насыщенного раствора содержится 0,0044 г SrCO3. Найти произведение растворимости SrCO3.

**Решение.**

Из уравнения динамического равновесия между твёрдой и жидкой фазами:

SrCO3⇄Sr2+ + CO32−

осадок

насыщенный

раствор

видно, что 1 моль растворённого SrCO3 при диссоциации образует 1 моль ионов Sr2+ и 1 моль ионов СО32−. Количество SrCO3, растворяющееся в 1 л при 250С, найдём по формуле (3):







**Задача №2**

В насыщенном растворе Ag2CrO4 концентрация CrO42− равна   
10−4 моль/л. Найти .

**Решение.**

Диссоциация Ag2CrO4 в растворе происходит по уравнению:

Ag2CrO4  2Ag+ + CrO42−.

Из стехиометрического соотношения между ионами следует, что в насыщенном растворе [Ag+] = 2⋅[СrО42−] = 2⋅10−4 моль/л.

Запишем математическое выражение для  и подставим значения концентраций ионов Ag+ и СrО42−:

.

**Задача №3**

 Найти растворимость CaSO4 в моль/л и г/л.

**Решение.**

Запишем уравнение динамического равновесия между осадком CaSO4 и его насыщенным раствором:

CaSO4 ⇄ Ca2+ + SO42−.

осадок

насыщенный

раствор

Растворимость сульфата кальция в насыщенном растворе связана с величиной ПР:

****

Растворимость соли в г/л найдём по формуле (3):

****

**Задача №4**

Найти концентрации ионов Ca2+ и OH− в насыщенном растворе Ca(OH)2.

**Решение.**

Запишем уравнение гетерогенного равновесия:

Ca(OH)2 ⇄ Ca2+ + 2OH−,

насыщенный

раствор

осадок

Так как для Ca(OH)2  (см. таблицу 1), n = 1, m = 2, то уравнение (2) примет вид:

****

Таким образом:

[Са2+] = P = 1,1⋅10−2 моль/л;

[OH−] = 2⋅P = 2,2⋅10−2 моль/л.

**Задача №5**

Найти минимальный объём воды, необходимый для растворения 1 г сульфата свинца.

**Решение.**

По таблице 1 находим, что  Растворимость сульфата свинца в насыщенном растворе найдём по формуле (2):

****

Так как P(PbSO4) = C(PbSO4), то из формулы для расчёта моляр-ной концентрации получим:

****

Поскольку раствор разбавленный, то можно считать **.**

**Задача №6**

Определить, выпадет ли осадок при сливании 40 мл раствора нитрата серебра с С(AgNO3) = 0,001 моль/ли 10 мл раствора карбоната калия c С(K2CO3) = 0,002 моль/л.

**Решение.**

Осадок карбоната серебра, полученный по обменной реакции, выпадет при условии, что произведение концентраций ионов  превысит значение .

Концентрации ионов в исходных растворах составляют:

С0(Ag+) = C0(AgNO3) = 0,001 моль/л;

С0(CO32−) = C0(K2CO3) = 0,002 моль/л.

При смешивании растворов суммарный объём раствора увели-чится, поэтому концентрации ионов в полученном растворе снизятся. Но при этом количества растворённых веществ не изменяются и выполняется соотношение:

.

Отсюда:



;



Произведение концентраций ионов равно:



Осадок карбоната серебра выпадет, поскольку .

**Задача №7**

Найти минимальную концентрацию раствора карбоната натрия, чтобы добавление его к равному объёму раствора нитрата серебра с С(AgNO3) = 0,001 моль/л вызвало выпадение осадка.

**Решение.**

Осадок карбоната серебра, полученный по обменной реакции, выпадет при условии, что .

Концентрация ионов Ag+ в исходном растворе составляет 0,001 моль/л. После смешивания с равным объёмом раствора Na2CO3 концентрация ионов Ag+ уменьшится вдвое и составит 0,0005 моль/л.

Если принять исходную концентрацию ионов СО32− за *х* моль/л, то после смешивания равных объёмов растворов она также умень-шится вдвое и составит 0,5⋅*х* моль/л.

Тогда произведение концентраций ионов  составит:



Минимальная концентрация Na2СО3, необходимая для достиже-ния ПР равна:



**Задача №8**

Определить растворимость карбоната кальция в воде, в растворе хлорида кальция с С(CaCl2) = 0,01 моль/л и в растворе с рН 5, если для угольной кислоты: , .

**Решение.**

Растворимость карбоната кальция в воде с учетом  равна:

****

В растворе хлорида кальция С(Са2+) = 0,01 моль/л, поскольку диссоциацией растворённой части карбоната кальция можно пренеб-речь. Поэтому растворимость равна:

****

При рН 5 (т.е. [H+] = 10−5 моль/л) растворимость карбоната кальция составит:



**Задача №9**

Определить, как и во сколько раз изменится растворимость CaF2, если к 1 л насыщенного раствора добавить 0,21 г NaF.

**Решение.**

Растворимость CaF2 в воде Р1 можно рассчитать по величине ПР, которая для фторида кальция составляет 4∙10−11:

****

Концентрация фторида натрия в полученном растворе равна:

****

Концентрации ионов в полученном раствореcучетом добавки NaF равны:

[Ca2+] = Р2;

[F−] = 2∙Р2 + 5∙10−3.

Концентрация фторид-ионов в насыщенном растворе CaF2 намного меньше, чем их добавленная концентрация, а в полученном растворе она станет еще меньше, поэтому ей можно пренебречь и считать, что [F−] = 5∙10−3 моль/л.

Подставляя эти значения в выражение для ПР(СаF2), получаем:



Отсюда:

****

Таким образом, растворимость фторида кальция уменьшится в:

****

**Задача №10**

Найти рН раствора, при котором растворимость цианида серебра в 100 раз превысит растворимость соли в воде, если 

**Решение.**

Растворимость цианида серебра в насыщенном растворе с учетом  равна:

****

Если растворимость возрастет в 100 раз, то она составит:

****

Поскольку цианид серебра − соль, образованная слабой кислотой, то её растворимость зависит от концентрации ионов водорода в растворе:



Из этого выражения находим, что:



Подставляя значения  и ПР, получаем:



Таким образом, необходимый рН раствора составляет:



**Задача №11**

Определить минимальное значение рН, соответствующее началу выпадения осадка Mg(OH)2 из раствора хлорида магния с С(MgCl2) = 0,01 моль/л при добавлении щелочи.

**Решение.**

Согласно таблице 1, . Образование осадка Mg(OH)2 начнется при условии, что . Поэтому можно запи-сать:

.

Концентрация катионов Mg2+ в растворе хлорида магния равна 0,01 моль/л, следовательно:

****

Таким образом:



Соответственно,



**Вопросы для самоконтроля**

1. Какая система называется гомогенной? Приведите примеры.

2. Какая система называется гетерогенной? Приведите примеры.

3. В чём заключается различие между фазой и компонентом системы? Ответ подтвердите примерами.

4. Какие равновесия называют гетерогенными? Приведите при-меры.

5. Какой раствор называют насыщенным?

6. Что понимают под термином растворимость? Что такое коэффициент растворимости? В каких единицах выражают раствори-мость и коэффициент растворимости?

7. От каких факторов зависит растворимость твёрдых веществ? От чего зависит растворимость газов?

8. Как изменяется растворимость твёрдых веществ с ростом температуры и давления?

9. Как изменяется растворимость газов с ростом температуры и давления?

10. Каким правилом выражается влияние природы компонентов на их взаимную растворимость?

11. В каких растворителях лучше растворяются соли, кислоты и основания неорганической природы?

12. Какой растворитель вы выберите для растворения нафталина (C8H10)?

13. Приведите примеры малорастворимых сильных электролитов.

14. Что называется произведением растворимости малораство-римого сильного электролита? Запишите выражения произведения растворимости следующих малорастворимых электролитов: MnS, СаНРО4, MgC2O4, СаF2, Ag2SO4,Mg(OH)2, Ba3(PO4)2, As2S3, Ag3AsO3, Bi(OH)3.

15. От чего зависит величина произведения растворимости?

16. В каких случаях правило произведения растворимости неприменимо?

17. Как связаны между собой растворимость и произведение растворимости? Запишите выражения, связывающие растворимость (моль/л) и произведение растворимости для следующих малорастворимых электролитов: HgS, Са(Н2РО4)2, BaC2O4, PbI2, Ag2Cr2O7, Zn(OH)2, Mg3(PO4)2, As2S3, Ag3PO4, Cr(OH)3.

18. Во всех ли случаях для сопоставления растворимостей веществ можно сравнивать величины их ПР?

19. Как формулируется правило, определяющее условия выпадения или растворения осадка?

20. Всегда ли менее растворимый осадок выпадает раньше более растворимого?

21. Достаточно ли для растворения осадка уменьшить концентра-цию одного из составляющих его ионов?

22. Какие факторы могут повлиять на смещение гетерогенного равновесия?

23. В каких случаях на гетерогенное равновесие оказывает влияние активная реакция среды? Приведите примеры.

24. Все ли осадки растворимы в сильных кислотах?

25. В каких случаях возможно растворение осадка за счёт комп-лексообразования? Приведите примеры.

26. В каких случаях возможно растворение осадка за счёт протекания окислительно-восстановительных процессов? Приведите примеры.

27. Как изменится растворимость фосфата кальция при добавлении к раствору фосфата калия?

28. Как изменится растворимость хлорида серебра при добавле-нии к раствору сульфата меди?

29. Какова биологическая роль гетерогенных равновесий? Приведите примеры.

30. Какие профилактические меры используют для предотвращения образования камней в почках?

31. Чем обусловлен кариес зубов?

32. Какие профилактические меры используются для предотвра-щения кариеса?

33. Какова максимально допустимая концентрация фторид-ионов в питьевой воде?

**Варианты задач для самостоятельного решения**

**Примечание.** Значения констант произведения растворимости малораст-воримых электролитов приведены в таблице 1.

**Вариант №1**

1. Концентрация ионов Cl− в насыщенном растворе PbCl2 состав-ляет 3,4⋅10−2 моль/л. Вычислить .

2. Рассчитать концентрацию Ag2Cr2O7 в насыщенном растворе в моль/л и в г/л.

3. Определить, выпадет ли осадок при сливании равных объёмов растворов хлорида бария с С(ВаС12) = 0,0001 моль/л и серной кислоты с С(H2SO4) = 0,00005 моль/л.

4. Найти значение рН раствора, при котором растворимость нитрита серебра увеличится вдвое, если .

**Вариант №2**

1. Концентрация ионов стронция в насыщенном растворе SrCO3 равна 9,2⋅10−4 г/л. Вычислить .

2. Рассчитать концентрации ионов в насыщенном растворе Ag3PO4 в моль/л и в г/л.

3. Определить, выпадет ли осадок при сливании равных объёмов растворов нитрата серебра с С(AgNO3) = 0,02 моль/л и сульфатанатрия с С(Na2SO4) = 0,05 моль/л.

4. Найти минимальное значение рН, соответствующее началу выпадения осадка Mn(OH)2 из раствора сульфата марганца с С(MnSO4) = 0,01 моль/л при добавлении щёлочи.

**Вариант №3**

1. Концентрация ионов бария в насыщенном растворе Ba3(PO4)2 составляет 2,7⋅10−8 моль/л. Вычислить .

2. Рассчитать концентрацииионов в насыщенном растворе SrCrO4 в моль/л и в г/л.

3. Найти минимальную концентрацию раствора хромата калия, чтобы при добавлении 10 мл его к 40 мл раствора хлорида бария с С(BaCl2) = 0,0001 моль/л выпал осадок.

4. Определить, во сколько раз изменится растворимость хромата серебра, если к 1 л его насыщенного раствора добавить 1,7 г AgNO3.

**Вариант №4**

1. При 250С концентрация катионов кальция в насыщенном растворе сульфата кальция составляет 200 мг/л. Вычислить .

2. Рассчитать массу ионов Ag+ в 5 л насыщенного раствора хлорида серебра.

3. Определить, выпадет ли осадок, если к 20 мл раствора нитрата свинца с С(Pb(NO3)2) = 0,2 моль/л добавить 30 мл раствора хлорида натрия с С(NaCl) = 0,01 моль/л.

4. Найти минимальное значение рН, соответствующее началу выпадения осадка Cu(OH)2 из раствора сульфата меди с С(CuSO4) = 0,001 моль/л при добавлении щёлочи.

**Вариант №5**

1. Концентрация фосфат-ионов в насыщенном растворе Sr3(PO4)2 равна 5⋅10−7 моль/л. Вычислить.

2. Найти молярные концентрации ионов в насыщенном растворе фосфата бария.

3. Определить, выпадет ли осадок при сливании 30 мл раствора нитрата свинца c С(Pb(NO3)2) = 0,01 моль/ли 20 мл раствора иодида калия с C(KI) = 0,005 моль/л.

4. Сравнить растворимость оксалата кальция в воде, в растворе хлорида кальция c С(CaCl2) = 0,01 моль/ли в воде, подкисленной до рН 4,5. Для щавелевой кислоты: , .

**Вариант №6**

1. Растворимость Ag2Cr2O7 равна 3,69∙10−3 моль/л. Найти.

2. Рассчитать массу ионов Ca2+ в 10 л насыщенного раствора сульфата кальция.

3. Определить, выпадет ли осадок, при сливании равных объёмов растворов нитрата серебра с С(AgNO3) = 0,0003 моль/л и карбоната калия с С(K2CO3) = 0,0005 моль/л.

4. Определить растворимость сульфита меди в воде, в растворе сульфата меди c С(CuSO4) = 0,01 моль/ли в воде, подкисленной до рН 5. Для сернистой кислоты: , .

**Вариант №7**

1. Концентрация катионов магния в насыщенном растворе фосфата магния составляет 3,0∙10−5 моль/л. Найти .



2. Рассчитать концентрацию фторида бария в насыщенном растворе в моль/л и в г/л.

3. Определить, выпадет ли осадок, если к 25 мл раствора хлорида кальция С(CaCl2) = 0,01 моль/л добавить 75 мл раствора фторида натрия c С(NaF) = 0,005 моль/л.

4. Найти минимальное значение рН, соответствующее началу выпадения осадка Cd(OH)2 из раствора сульфата кадмия с С(CdSO4) = 0,05 моль/л при добавлении щёлочи.

**Вариант №8**

1. Концентрация ионов свинца в насыщенном растворе PbI2 равна 1,3⋅10−3 моль/л. Вычислить .

2. Определить, как и во сколько раз отличаются значения раство-римостей фосфата и иодида серебра.

3. Найти минимальную концентрацию раствора нитрата свинца, чтобы при добавлении10 мл его к 90 мл раствора карбоната натрия c C(Na2CO3) = 0,0001 моль/л выпал осадок.

4. Определить, как и во сколько раз изменится растворимость цианата серебра AgOCN при подкислении раствора до рН 3, если .

**Вариант №9**

1. В 5 л насыщенного раствора AlPO4 содержится 1,02⋅10−7 г катионов алюминия. Вычислить .

2. Вычислить концентрацию ионов Ag+в насыщенном растворе карбоната серебра в моль/л и в г/л.

3. Определить, выпадет ли осадок при сливании равных объёмов растворов фосфата калия с С(K3РО4) = 0,0001 моль/л и нитрата серебра с С(AgNO3) = 0,00012 моль/л.

4. Рассчитать рН насыщенного раствора гидроксида бария.

**Вариант №10**

1. Концентрация ионов F− в насыщенном растворе CaF2 равна 4⋅10−4 моль/л. Вычислить .

2. Рассчитать концентрацию сульфид-ионов в насыщенном растворе сульфида железа (II) в моль/л и в г/л.

3. Определить, выпадет ли осадок, если смешать 15 мл раствора нитрата свинца с С(Pb(NO3)2) = 0,01 моль/л и 25 мл раствора бромида натрия с С(NaBr) = 0,02 моль/л.

4. Найти минимальное значение рН, соответствующее началу выпадения осадка Pb(OH)2 из раствора ацетата свинца с С(Pb(CH3COO)2) = 0,01 моль/л при добавлении щёлочи.

**Вариант №11**

1. В 500 мл насыщенного раствора AgI находится в растворённом виде 5,7⋅10−7 г катионов серебра. Вычислить .

2. Рассчитать концентрацию сульфат-ионов в насыщенном растворе сульфата серебра в моль/л и в г/л.

3. Определить, выпадет ли осадок при сливании равных объёмов растворов нитрата магния с С(Mg(NO3)2) = 0,0004 моль/л и фосфата натрия с С(Na3PO4) = 0,00002 моль/л.

4. Определить растворимость сульфида свинца в воде, в растворе нитрата свинца c С(Pb(NO3)2) = 0,001 моль/л и в воде, подкисленной до рН 5,5. Для сероводородной кислоты: , .

**Вариант №12**

1. Концентрация ионов Pb2+ в насыщенном растворе PbF2 равна 2⋅10−3 моль/л. Вычислить .



2. Рассчитать концентрацию ионов Ag+ в насыщенном растворе сульфида серебра в моль/л и в г/л.

3. Определить, выпадет ли осадок при добавлении 30 мл раствора нитрата кальция с С(Ca(NO3)2) = 0,002 моль/л к 20 мл раствора фторида натрия c С(NaF) = 0,005 моль/л.

4. Определить, как и во сколько раз отличается растворимость карбоната серебра в воде и в растворе нитрата серебра c С(AgNO3) = 0,01 моль/л.

**Вариант №13**

1. Концентрация ионов Ba2+ в насыщенном растворе BaCrO4 равна 1,7 мг/л. Вычислить .

2. Рассчитать концентрацию ионов Sr2+ в насыщенном растворе фосфата стронция в моль/л и в г/л.

3. Найти минимальную концентрацию раствора серной кислоты, чтобы при добавлении 10 мл его к 90 мл 0,0002 моль/л раствора хлорида бария выпал осадок.

4. К 200 мл насыщенного раствора фосфата магния добавили 190 мг хлорида магния. Определить, как и во сколько раз изменится растворимость фосфата магния.

**Вариант №14**

1. Масса ионов Cu2+ в 2 л насыщенного раствора CuS составляет 3,14⋅10−16 г. Вычислить .

2. Рассчитать концентрацию иодида свинца в насыщенном растворе в моль/л и в г/л.

3. Определить, выпадет ли осадок, если к 40 мл раствора хлорида стронция c С(SrCl2) = 0,005 моль/л прилить 60 мл раствора фосфата натрияcС(Na3PO4) = 0,0001 моль/л.

4. Найти минимальное значение рН, соответствующее началу выпадения осадка Zn(OH)2 из раствора сульфата цинка с С(ZnSO4) = 0,01 моль/л при добавлении щёлочи.

**Вариант №15**

1. Растворимость CaC2O4 равна 4,47⋅10−3 г/л. Найти .

2. Рассчитать концентрацию Ag3AsO3 в насыщенном растворе в моль/л и в г/л.

3. Определить, выпадет ли осадок, если к раствору нитрата серебра с С(AgNO3) = 0,0008 моль/л добавить равный объём раствора Na2S с С(Na2S) = 0,0009 моль/л.

4. Определить, как и во сколько раз изменится растворимость цианида меди (I) при подкислении раствора до рН 5, если .

**Вариант №16**

1. Для растворения 1 г PbI2 требуется 1720 мл воды. Принимая объём раствора равным объёму воды, вычислить .

2. Рассчитать концентрацию карбоната стронция в насыщенном растворе в моль/л и в г/л.

3. Определить, выпадет ли осадок при сливании 25 мл раствора сульфата калия с С(K2SO4) = 0,001 моль/л и 75 мл раствора хлорида стронция с С(SrCl2) = 0,01 моль/л.

4. Определить, как и во сколько раз отличается растворимость фосфата кальция в воде и в растворе хлорида кальция c С(CaCl2) = 0,01 моль/л.

**Вариант №17**

1. Растворимость Ag2SO4 равна 1,7⋅10−2 моль/л. Найти .

2. Рассчитать массу ионов Ag+ в 10 л насыщенного раствора AgIO3.

3. Найти минимальную концентрацию раствора сульфата натрия, чтобы при добавлении 20 мл его к 80 мл раствора нитрата свинца с С(Pb(NO3)2) = 0,0006 моль/л выпал осадок.

4. Определить растворимость карбоната бария в воде, в растворе хлорида бария c С(BaCl2) = 0,01 моль/л и в воде, подкисленной до рН 5. Для угольной кислоты: , .

**Вариант №18**

1. Концентрация карбонат-анионов в насыщенном растворе Ag2CO3 составляет 1,3⋅10−4 моль/л. Вычислить .

2. Рассчитать растворимость карбоната свинца в насыщенном растворе моль/л и в г/л.

3. Определить, выпадет ли осадок, если к 60 мл раствора хлорида кальция c С(CaCl2) = 0,001 моль/л прилить 40 мл раствора фосфата натрия c С(Na3PO4) = 0,0005 моль/л.

4. Найти минимальное значение рН, соответствующее началу выпадения осадка Ni(OH)2 из раствора сульфата никеля с С(NiSO4) = 0,01 моль/л при добавлении щёлочи.

**ГЛАВА 2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Представления о комплексных (координационных) соединениях возникли в связи с необходимостью объяснить строение веществ, в которых повышение числа связей (валентности) у некоторых ионов или атомов не сопровождалось увеличением заряда или степени окисления. Важнейшую роль в химии координационных соединений сыграла теория, созданная в 1893 г. швейцарским химиком А. Вернером.

Дальнейшее развитие теория комплексных соединений получила уже в 20-м веке. Это было обусловлено тем, что к разряду комплексных стали относить соединения, которые ранее традиционно считались простыми. Так, до настоящего времени нет чёткой границы между комплексными соединениями и двойными солями или кристаллогидратами.

Другой причиной для более детального изучения комплексных соединений послужили работы Шварценбаха и Пршибила. Предло-женный ими метод комплексонометрии − титриметрический метод анализа, основанный на образовании устойчивых комплексных соединений металлов − нашёл широкое применение в химическом анализе.

Наконец, следует отметить, что комплексные соединения играют большую роль и в биохимических процессах. Действительно, гемоглобин, хлорофилл, витамин B12 и многие другие биологически важные соединения относятся к разряду комплексных.

Последнее особенно важно: будущему врачу необходимо чётко представлять химизм протекающих в организме человека процессов, в большинстве из которых участвуют комплексные соединения.

**2.1. Строение комплексных соединений**

Как уже отмечалось, первые представления о строении комплекс-ных соединений были предложены А. Вернером. Несмотря на то, что некоторые позиции этой теории не отвечают современным представлениям о строении атома и химической связи, её основные положения актуальны и в настоящее время.

Основу координационной теории Вернера составляют следующие положения:

1) Комплексное соединение всегда содержит центральный атомили ион, который называется **комплексообразователем**.

В качестве комплексообразователя могут выступать атомы металлов (например, Fe, Co), ионы металлов (Fe2+, Cr3+ и др.), а также атомы и ионы неметаллов (Si+4, I−).

2) Комплексообразователь окружен **лигандами** (от лат. Ligare − присоединять), в качестве которых могут выступать отрицательно заряженные ионы (Вr−, NO2−, CN−) и нейтральные молекулы (Н2О, CO, NH3).

Важной характеристикой лиганда является его **дентатность**− число химических связей, которые лиганд может образовать с комплексообразователем.

Лиганды, которые могут образовыватьс комплексообразователемтолько одну связь, называют **монодентатными.** К числу монодентатных лигандов относят все галогенид-ионы, ионы NO2−, CN−, SCN− и др., а также нейтральные молекулы Н2О, NH3, COи др.

Лиганды называют **бидентатными**, если они могут образовывать две связи скомплексообразователем: С2О42−, СО32−, S2О32− и др.

Лиганды, способные образовывать несколько связей с комплексо-образователем, называют **полидентатными.** К их числу относят, например, ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) и другие органические соединения.

Некоторые многоатомные лиганды могут образовывать химичес-кие связи с комплексообразователем посредством разных атомов. Такие лиганды называются **амбидентатными**. Таковыми являются, например, анионы NCS−, CN−, NO2−. Так, тиоцианат-анион в зависимости от природы комплексообразователя может быть связан с ним либо через атом азота M − NCS, либо через атом серы M − SCN.

3) Комплексообразователь и лиганды составляют **внутреннюю сферу** комплекса, образуя комплексный ион: [Fe(CN)6]3− или моле-кулу: [Ni(CO)4]. Внутреннюю сферу принято заключать в квадратные скобки.

Комплексный ион может быть заряжен как положительно (комплексный катион), например, [Ag(NH3)2]+; так и отрицательно (комплексный анион), например, [Al(OH)6]3−.

4) Ионы, которые находятся за пределами внутренней сферы, образуют **внешнюю сферу** комплексного соединения. В неё могут входить как положительнозаряженные ионы (H+, Na+, K+), так и отрицательнозаряженные ионы (Cl−, SO42−), а также нейтральные молекулы, например, H2O.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Соединение | Внешняя сфера | Внутренняя сфера |
| H2[SiF6] | 2H+ | [SiF6]2−  (комплексный анион) |
| [Cu(NH3)4]SO4 | SO42– | [Cu(NH3)4]2+  (комплексный катион) |

В настоящее время развиты и другие представления о комплек-сных соединениях, однако все эти теории имеют определённые недостатки и ни одна из них не дает исчерпывающего определения ввиду большого многообразия комплексных соединений. Действительно, среди комплексных соединений встречаются как электролиты: соли ([Cu(NH3)4]SO4, K2[HgI4]) основания ([Ag(NH3)2]OH) и кислоты (H[AuCl4]), так и неэлектролиты: [Fe(CO)5].

Мы остановимся на следующих определениях:

*Комплексными называются соединения, в узлах кристаллической решётки которых находятся сложные молекулы или ионы, способные к существованию в растворе.*

*Сложные соединения, у которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, получили название комплексных.*

**2.2. Основные характеристики комплексных соединений**

1) **Заряд комплексного иона** численно равен, но противопо-ложен по знаку сумме зарядов ионов во внешней сфере комплекса.

Так, в соединении K4[Fe(CN)6] заряд внешней сферы равен 4⋅(+1) = +4, следовательно, заряд внутренней сферы равен −4.

2) **Заряд комплексообразователя** определяют из алгебраической суммы зарядов ионов во внутренней сфере комплекса.

Так, в соединении K3[Fe(CN)6] заряд комплексного аниона равен −3 и представляет собой сумму зарядов ионов во внутренней сфере. Заряд цианид-ионов равен −1. Если обозначить заряд комплексо-образователя, т. е., иона железа, как *х*, тогда *х*+ 6∙(−1) = −3 и *х* = +3.

Таким образом, заряд комплексообразователя равен +3, т. е., Fe3+.

3) **Координационное число (к.ч.) комплексообразователя** отражает число связей, которые комплексообразователь образует с лигандами.

|  |  |
| --- | --- |
| Соединение | Координационное число |
| [Ag(NH3)2]Cl | 2 |
| [Pt(NH3)2Cl2]SO4 | 4 |
| K[Al(OH)4(H2O)2] | 6 |

Координационное число может варьировать в пределах от 2 до 12. Наиболее распространёнными координационными числами являются 4 и 6.

Координационное число определяется природой комплексообра-зователя и лигандов, а также внешними условиями:

*1) Чем больше размер комплексообразователя, тем выше его к.ч.*

|  |  |
| --- | --- |
| Соединение | Координационное число |
| [BF4]– | 4 |
| [AlF6]3– | 6 |

*2) Чем меньше размер лиганда, тем выше к.ч. комплексообра-зователя.*

|  |  |
| --- | --- |
| Соединение | Координационное число |
| [AlCl4]– | 4 |
| [AlF6]3– | 6 |

*3) Чем больше заряд (степень окисления) комплексообра-зователя, тем выше его к.ч.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Соединение | Степень окисления | Координационное число |
| [Ag(NH3)2]Cl | +1 | 2 |
| [Cu(NH3)4]SO4 | +2 | 4 |
| [Cr(H2O)6]Cl3 | +3 | 6 |

В большинстве случаев выполняется правило:

*Координационное число комплексообразователя вдвое превы-шает его заряд.*

*4) С ростом температуры к.ч. понижается.*

**2.3. Классификация комплексных соединений**

I. Классификация по заряду комплексных ионов.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Название | Состав | Пример |
| 1.Катионные | имеют в составе  комплексный катион | [Cu(NH3)4]SO4 |
| 2. Анионные | имеют в составе  комплексный анион | H2[PtCl4] |
| 3. Нейтральные | состоят только из внутренней сферы и не имеют внешней сферы | [Pt(NH3)2Cl2] |
| 4. Катионно-анионные | имеют в составе комплексный катион и комплексный анион | [Cu(NH3)4][PtCl4] |

II. Классификация по природе лигандов.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Название | Лиганды | Пример |
| 1.Аквакомплексы (гидраты) | H2O | [Cu(H2O)6]Cl2 |
| 2. Аммиакаты (аммины) | NH3 | [Cu(NH3)4]SO4 |
| 3. Гидроксокомплексы | OH− | K2[Zn(OH)4] |
| 4. Ацидокомплексы | кислотный остаток  (NO2−, С2О42− и др.) | K4[Fe(CN)6]  K2[HgI4] |
| 5. Смешанные | различные | [Co(NH3)4Cl2]Cl |
| 6. Хелатные | би- и полидентатные | [Co(NH2CH2CH2NH2)3]Cl3 |

**2.4. Природа химической связи в комплексных соединениях**

Многообразие комплексных соединений ставит перед исследо-вателями вопросы о специфике взаимодействий между комплексо-образователем и лигандами, в результате которых во внутренней сфере комплекса могут быть прочно связаны различные по химической природе ионы или молекулы. Было предложено множество теорий, большинство из которых в настоящее время представляет интерес только для истории. На наш взгляд, естественным было создание и развитие теории строения комплексных соединений на основе теории образования химической связи.

Рассмотрим образование комплексных соединений с точки зрения теории валентных связей.

Теория валентных связей основывается на представлении о двухэлектронной химической связи. Такая связь может быть образована путём объединения неспаренных электронов, находящихся на орбиталях разных атомов. В таком случае она называется **ковалентной**. Иной механизм образования двухэлектронной связи реализуется в случае, когда один атом предоставляет пустую орбиталь (акцептор), а другой − неподелённую электронную пару (донор). В данном случае говорят об образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Такую связь еще называют **координационной.**

В большинстве случаев связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется по донорно-акцепторному механизму. Так, в образовании комплексного иона [Cr(NH3)6]3+ участвуют 3d, 4s и 4p орбитали иона Cr3+:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 3d | | | | |  | 4s |  | 4p | | |
| Cr3+ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

••

NH3

которые взаимодействуют с неподеленными электронными парами аммиака, образуя комплексный ион [Cr(NH3)6]3+:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 3d | | | | |  | 4s |  | 4p | | |
| [Cr(NH3)6]3+ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Таким образом, химические связи образуются путём передачи части электронной плотности аммиака на вакантные орбитали Cr3+. Видно, что в процессе участвуют различные подуровни комплексо-образователя. Это означает, что образованные связи с лигандами должны иметь различные характеристики, в частности, прочность. Однако экспериментальные результаты свидетельствуют об обрат-ном: прочность всех связей одинакова.

Это противоречие удалось устранить при помощи понятия о **гибридизации орбиталей**. Гибридизация заключается в том, что все электронные орбитали комплексообразователя, участвующие в обра-зовании связей, становятся совершенно одинаковыми, за исключе-нием их направлений. Гибридизованные орбитали вытягиваются по направлению к лигандам, что способствует большему перекрыванию с орбиталями лигандов, т.е. способствует упрочению связей.

В рассмотренном случае гибридизации подвергаются две  
d-орбитали, одна s-орбиталь и три p-орбитали иона Cr3+. Такой тип гибридизации называют d2sp3-гибридизация.

Тип гибридизации орбиталей комплексообразователя определяет его координационное число и общую геометрию комплексного соединения. Некоторые примеры типов гибридизации орбиталей и соответствующие им пространственные конфигурации связей приведены в таблице 2.

Таблица 2. Некоторые типы гибридизации орбиталей.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Тип гибридизации | Координа-ционное число | Пространственная  конфигурация связей | Пример |
| sp | 2 | Линейная | [Ag(CN)2]− |
| sp2 | 3 | Треугольник | [HgI3]− |
| sp3 | 4 | Тетраэдр | [Ni(NH3)4]2+ |
| dsp2 | 4 | Квадрат | [Ni(CN)4]2− |
| dsp3 | 5 | Тригональная бипирамида | [Fe(CO)5] |
| d2sp3 | 6 | Октаэдр | [Co(NH3)6]3+ |

Теория валентных связей позволяет заключить:

1) Самую большую группу комплексообразователей образуют   
d- ([Cu(NH3)4]2+, [HgI4]2− и др.) и f-элементы ([U(SO4)3]2−, [Ce(NO3)6]3− и др.) в разнообразных степенях окисления. Реже встречаются комплексные соединения, в которых комплексообразователями являются s- и p-элементы (например, щелочные и щёлочно-земельные металлы) и ионы с отрицательным зарядом (например, I−).

2) Связь лигандов с комплексообразователем является ковалент-ной и осуществляется по донорно-акцепторному механизму.

3) Ионы внешней сферы образуют с комплексными ионами преимущественно ионные связи и компенсируют заряд внутренней сферы.

**2.5. Изомерия комплексных соединений**

Изомерией называют такое явление, когда вещества, имеющие одинаковый состав и молекулярную массу, обладают различным строением и, следовательно, различными свойствами. Изомерия широко распространена среди комплексных соединений и является одной из причин их многообразия. Различают **геометрическую**, **оптическую**, **гидратную**, **ионизационную** и другие виды изомерии.

**2.5.1. Геометрическая изомерия**

Этот вид изомерии обусловлен различным расположением лигандов относительно друг друга и распространён у комплексных соединений, имеющих геометрию плоского квадрата, октаэдра или квадратной пирамиды. Линейные и тетраэдрические комплексы геометрических изомеров не имеют.

Смешанные комплексы состава [MeA2B2], имеющие конфигу-рацию плоского квадрата, могут иметь два изомера. Если одинаковые лиганды находятся по одну сторону от комплексообразователя, то образуется **цис-изомер** (от лат. cis − по эту сторону), а если по разные стороны, − образуется **транс-изомер** (от лат. trans − по ту сторону).

Геометрические изомеры могут проявлять различные свойства. Так, цис-изомер [Pt(NH3)2Cl2] оказывает лечебное действие при раковых заболеваниях, тогда как транс-изомер противоопухолевым действием не обладает:



цис-изомер транс-изомер

Октаэдрические комплексы состава [MeA4B2] и [MeA3B3] также имеют по два геометрических изомера. С увеличением числа различных лигандов возрастает и число геометрических изомеров. Так, у октаэдрического комплекса с шестью различными лигандами существует 15 геометрических изомеров.

**2.5.2. Оптическая изомерия**

Оптическая изомерия возникает у комплексных соединений, структуры внутренних сфер которых не совмещаются в трёхмерном пространстве и являются как бы зеркальным отображением друг друга. Оптическая изомерия комплексных соединений возможна только тогда, когда внутренняя сфера не имеет ни одной плоскости симметрии, т.е. плоскости, которая разделила бы её на две одинаковые части.

Комплексные соединения с координационным числом 4 могут иметь оптические изомеры только в том случае, если они построены тетраэдрически, и во внутренней сфере нет одинаковых лигандов:



К таким соединениям относятся, например, ионы тетраалкил-аммония [NR1R2R3R4]+, где R1, R2, R3, R4 − различные органические радикалы.

Важнейшим физическим свойством оптических изомеров является способность поворачиватьплоскость поляризации света.

В целом, на макроуровне, по своим физическим и химическим свойствам оптические изомеры практически не отличаются друг от друга, но их физиологическое воздействие в ряде случаев может быть различным.

**2.5.3. Сольватная изомерия**

Причиной возникновения сольватной изомерии является неодинаковое распределение молекул растворителя между внутренней и внешней сферами.

Например, для хлорида гексааквахрома (III) известны 3 изомера:

[Cr(H2O)6]Cl3 (кристаллы серо-сиреневого цвета);

[Cr(H2O)5Cl]Cl2⋅H2O (кристаллы светло-зелёного цвета);

[Cr(H2O)4Cl2]Cl⋅2H2O(кристаллы изумрудно-зелёного цвета).

Доказательством существования этих форм является то, что раствор нитрата серебра в первом случае осаждает все ионы хлора, во втором − ⅔, а в третьем − ⅓ часть хлора.

При осторожномвысушивании гидраты теряют только ту воду, которая находится во внешней сфере.

**2.5.4. Ионизационная изомерия**

Этот вид изомерии связан с различным распределением ионов различного типа между внутренней и внешней сферами комплекса. Ионизационные изомеры могут быть, например, у соединения состава CoBrSO4∙(NH3)5: [Co(NH3)5Br]SO4 и [Co(NH3)5SO4]Br. Кристаллы ионизационных изомеров имеют различную окраску, а их растворы могут отличаются и по химическим свойствам: в первом случае из раствора не удается осадить ионы брома нитратом серебра, а во втором − осадить сульфат-ионы хлоридом бария.

**2.5.5. Координационная изомерия**

Координационная изомерия имеет место у комплексных соединений, состоящих из двух внутренних сфер и заключается в различном распределении лигандов между сферами. Например: [Pt(NH3)4][PdCl4] и [Pd(NH3)4][PtCl4].

**2.6. Номенклатура комплексных соединений**

При написании названия комплексного соединения следует руководствоваться следующими правилами:

1. Комплексные соединения называют с конца формулы, т. е. справа налево. Иными словами, сначала называют анион, затем − катион.

2. Порядок названия комплексного иона:

1) сначала называют лиганды, обозначая их количество при помощи греческих числительных: моно − 1, ди − 2, три − 3, тетра − 4, пента − 5, гекса − 6 и т. д.;

2) в смешанных комплексах сначала называют анионы, прибавляя к латинскому названию аниона окончание «-о», затем − нейтральные лиганды, начиная с NH3.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| H2O − аква | CN– − циано | NO2– − нитро (связь через N) |
| NH3 − аммин | NO3– − нитрато | ONO– − нитрито (связь через O) |
| CO − карбонил | SO42– − сульфато | SCN– − тиоцианато |
| ОН– − гидроксо | SO32– − сульфито | CH3COO– − ацетато |
| F– − фторо | CO32– − карбонато | C2O42– − оксалато |

3) в последнюю очередь называют комплексообразователь, указывая его заряд римской цифрой в скобках.

Если комплексообразователь входит в состав комплексного катиона, то название дается русское.

Если комплексообразователь входит в состав комплексного аниона, то в его латинском названии суффикс «-ум» заменяют на суффикс «-ат».

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Fe− феррат | Сr− хромат | Сo− кобальтат |
| Pt− платинат | Сu− купрат | Hg− меркурат |

3. Название катиона внешней сферы дается русское в роди-тельном падеже:

K3[Fe(CN)6] – гексацианоферрат (III) калия,

[Pd(H2O)(NH3)2Cl]Cl *–* хлорид хлородиамминмоноаквапалладия (II),

NН4[Сr(NH3)2(SСN)4] *–* тетратиоцианатодиамминхромат (III) аммония,

H2[PtCl6] − гексахлороплатинат (IV) водорода или гексахлорплати-новая кислота.

Названия комплексных соединений без внешней сферы состоят из одного слова, без указания заряда комплексообразователя:

[Ni(CO)4] − тетракарбонилникель,

[Pt(NH3)2Cl2] − диамминдихлороплатина (II).

**2.7. Ионные равновесия в растворах комплексных соединений**

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют ступенчато. Различают **первичную** и **вторичную** диссоциацию.

Первичная диссоциация − это диссоциация комплексного соединения на комплексный ион и внешнюю сферу[[4]](#footnote-4):

K4[Fe(CN)6]  4K+ + [Fe(CN)6]4−.

Первичная диссоциация протекает полностью, это диссоциация сильного электролита.

Вторичная диссоциация протекает обратимо и ступенчато. Общее уравнение выглядит следующим образом:

[Fe(CN)6]4− ⇄ Fe2+ + 6CN−

Константа химического равновесия для реакции вторичной дис-социации называется **константой нестойкости**комплексного иона:



Величина, обратная константе нестойкости, называется **константой устойчивости** комплексного иона:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (9) |

Величины констант нестойкости и устойчивости могут являться мерой термодинамической прочности комплексного иона. Действи-тельно, оценить возможность самопроизвольного протекания процес-са диссоциации комплексного иона можно по величине изменения энергии Гиббса, которая связана с  и  соотношением:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (10) |

Видно, что чем меньше величина  и чем больше величина , тем более положительной является изменение энергии Гиббса, и, соответственно, меньшей степень диссоциации комплекса.

Таким образом:

*Комплексный ион тем прочнее, чем меньше величина константы нестойкости и чем больше величина константы устойчивости.*

Обе константы являются индивидуальными характеристиками комплексных ионов и приведены в справочниках.

**2.7.1. Разрушение комплексного иона**

Под разрушением комплексного иона понимают его разложение в растворе на составные части, т.е. его полную диссоциацию. Так как процесс диссоциации комплексного иона является обратимым, то к нему применимо правило сдвига химического равновесия (принцип Ле Шателье).

Так, в равновесии:

[Ag(NH3)2]+ ⇄ Ag+ + 2NH3

увеличение концентрации NH3 в растворе приводит к увеличению концентрации комплексного иона, а удаление NH3, наоборот, вызывает разложение комплекса. Таким образом, добиться разрушения комплексного иона можно путём связывания продуктов диссоциации либо в более прочные комплексы (имеющие меньшую величину Kнест), либо в очень плохо растворимые соединения.

**Пример 1.** Можно ли разрушить комплексный ион [Ag(NH3)2]+ добавлением к его раствору HNO3, если ([Ag(NH3)2]+) = 5,9⋅10−8, (NH4+) = 5,6⋅10−10?

**Решение.**

При добавлении сильной кислоты HNO3 в растворе возникают конкурирующие равновесия:

Ag+ + 2NH3 ⇄ [Ag(NH3)2]+

NH3 + H+ ⇄ NH4+

В общем случае, конкуренцию выигрывает процесс, который сопровождается образованием более устойчивого соединения, т.е. большей убылью ΔG0. Согласно уравнению 10, комплекс NH4+ более устойчив, чем [Ag(NH3)2]+, так как (NH4+) <([Ag(NH3)2]+).

Таким образом, добавление HNO3 приводит к разрушению комплексного иона [Ag(NH3)2]+ и образованию иона NH4+.

**Пример 2.** Можно ли разрушить комплексныйион [Ag(CN)2]−, если к его раствору добавить некоторое количество Na2S?   
([Ag(CN)2]−) = 1,4⋅10−20, = 6,3⋅10−50.

**Решение.**

В данном случае в растворе конкурируют равновесия:

Ag+ + 2CN− ⇄ [Ag(CN)2]−,

2Ag+ + S2− ⇄ Ag2S↓

Величины ΔG этих процессов зависят от значений константы нестойкости (устойчивости) комплекса и произведения растворимости осадка (см. уравнения (6) и (7) в главе «Гетерогенные равновесия»).

Однако эти соотношения учитывают только термодинамический фактор образования осадка или комплекса, но не всегда удовлетворяют кинетике протекающих процессов. Поэтому, в общем случае, сопоставление величин  и ПР не является вполне корректным. Такое сравнение допустимо только в том случае, если эти величины отличаются на много порядков.

В данном случае величина ПР сульфида серебрана тридцать порядков меньше константы нестойкости ([Ag(CN)2]−), поэтому можно с уверенностью утверждать, что добавление Na2S приведет к разрушению комплекса и образованию осадка Ag2S.

**2.8. Хелаты и внутрикомплексные соединения**

Циклические комплексные соединения, в образовании которых принимают участие полидентатные лиганды, называются **хелатами**. Полидентатные лиганды обычно представляют собой многоатомные спирты, полиамины и их производные. Электронодонорные атомы лиганда (N, O, S и др.) расположенные на некотором расстоянии друг от друга, за счёт донорно-акцепторных связей образуют с комплексообразователем циклы (один или несколько). Обычно встречаются пяти- и шестичленные циклы, реже − четырёхчленные.

Например, 1,2-диаминоэтан, в котором два донорных атома разделены двумя СН2-группами:

H2N – CH2 – CH2 – NH2,

с ионами кобальта Со3+ образует хелатный комплекс:



Хелатные комплексы отличаются повышенной прочностью. Это относится как к термической прочности, так и к устойчивости внутренней сферы в водных растворах. О последнем свидетельствует сравнение величин констант нестойкости хелатного комплекса кобальта с 1,2-диаминоэтаном и иона гексамминкобальта (III), кото-рые, соответственно, равны 2⋅10−49 и 7⋅10−36. В обоих случаях имеется связь кобальта с азотом. Разница заключается лишь в том, что в первом случае образуется циклическая структура, а во втором − нет.

Если помимо координационной связи, полидентатный лиганд связан с комплексообразователем еще и ковалентной связью, то образуется дополнительный хелатный цикл. Такие соединения называются **внутрикомплексными**. Соединения, которые образуют внутрикомплексные соединения с ионами металлов, называются **комплексоны**. Такими свойствами, например, обладают органические производные аминополикарбоновых кислот:

|  |  |
| --- | --- |
| Комплексон I | или нитрилоуксусная кислота |
| Комплексон II | или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) |
| Комплексон III | динатриевая соль ЭДТА или трилон Б |

На практике чаще используется трилон Б, так как эта динатриевая соль лучше растворима в воде по сравнению с ЭДТА. С катионами Me2+ Трилон Б образует прочные растворимые в воде комплексы, в которых кроме двух ковалентных связей (при замещении ионов водорода в −СООН группах) образуются две дополнительные координационные связи с участием неподелённых пар электронов атомов азота:



гдеMe − Mg2+, Ca2+, Sr2+, Ba2+, Mn2+, Fe2+, Cu2+, Zn2+, Pb2+ и др.

В случае комплексообразователей Me3+ (Al3+, Ga3+, Ce3+ и др.) комплексы имеют октаэдрическое строение.

Внутрикомплексные соединения ионов Me4+ отличаются тем, что не имеют внешней сферы, т.е. не являются электролитами.

К внутрикомплексным соединениям относятся многие биоло-гические комплексы, например, хлорофилл (комплексообразователь − Mg2+), гемоглобин (Fe2+), витамин В12 (Co3+) и многие другие.

Комплексоны используют в медицинской практике. Например, при отравлениях тяжелыми металлами (Pb2+, Hg2+) для их связывания и выведения из организма применяют ЭДТА. Трилон Б применяется при заболеваниях, связанных с избыточным отложением солей кальция в организме (артриты, артрозы, отложение кальция в почках, венах, мышцах). Трилон Б также используют как антикоагулянт при консервировании крови.

**2.8.1. Комплексонометрия**

Метод объёмного анализа, в котором в качестве рабочих раст-воров (титрантов) используют растворы комплексонов, называется **комплексонометрией**. Метод применяютдля определения концентрации ионов металлов в растворах, в том числе в биологических жидкостях, сточных водах и т. д.

В частности, комплексонометрию используют для определения общей жёсткости воды. Жёсткость воды, как известно, обусловлена присутствием солей кальция и магния − гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов, и др. Различают временную жёсткость, вызванную нали-чием гидрокарбонатов, и постоянную, причиной возникновения которой является, в основном, присутствие хлоридов и сульфатов. Общая жёсткость воды складывается из временной и постоянной жёсткости и выражается суммарной молярной концентрацией эквивалента катионов Ca2+ и Mg2+ (ммоль/л). Использование жёсткой воды приводит к образованию накипи в котлах и отопительных приборах, повышает расход моющих средств. Верхний предел жёсткости воды в системах водоснабжения составляет, как правило, 7 ммоль/л.

В Неве жёсткость воды 0,5; в Волге-Москва-реке 6,0; в Чёрном море 66; воды Мирового океана имеют жёсткость 130 ммоль/л.

Точку эквивалентности в методекомплексонометрии фиксируют при помощи металлоиндикаторов (эриохром чёрный Т, мурексид и др.). Металлоиндикаторы представляют собой однозамещённые соли слабых многоосновных органических кислот.

Так, эриохром чёрный Т имеет структуру:



которую можно кратко представить как NaH2Ind.

Кислотность этого соединения обусловлена наличием фенольных групп, величины  которых равны 7,7 и 9,5. В водных растворах этот индикатор может находится в виде трёх форм, соотношение которых зависит от pH среды. Это находит отражение в изменении окраски раствора:

Н2Ind− ⇄ Н + HInd2− ⇄ 2Н + Ind3−.

красный синий жёлтый

(рН < 7) (pH = 7÷11) (pH > 11)

Отличительной особенностью этих соединений является способ-ность образовывать с ионами металлов окрашенные, малопрочные и растворимые в воде комплексы. Так, при добавлении эриохрома чёрного Т к водопроводной воде при рН = 7÷11 образуется красный комплекс индикатора с ионами Са2+ и Mg2+:

HInd2−(cиний) + Ca2+ ⇄ [CaInd]−(красный) + H+

HInd2−(cиний) + Mg2+ ⇄ [MgInd]−(красный) + H+

Образующиеся при этом ионы H+ нейтрализуются аммиачным буфером, и в системе поддерживается постоянство pH на уровне 7÷11.

Полученные при этом комплексы характеризуются меньшей прочностью по сравнению с внутрикомплексными соединениями. Действительно, значения [MgInd]− и [MgTr]2− соответственно равны 2,8·10−5 и 5·10−8. Поэтому при добавлении трилона Б конкуренцию за ионы Ме2+ выигрывает комплексон, так при этом образуется более прочный комплекс:

Ме2+ + H2Tr2−  MeTr2− + 2H+

В точке эквивалентности ярко окрашенный комплекс металла с индикатором полностью разрушается и индикатор выделяется в индивидуальной форме:

МеInd− + H2Tr2−  MeTr2− + HInd2− + H+,

цвет которой определяется рН раствора.

Таким образом, если применять индикатор эриохром чёрный Т, то точку эквивалентности можно зафиксировать по переходу окраски раствора из красной в синюю.

**2.9. Биологическая роль комплексных соединений**

Комплексные соединения, рассмотренные нами выше, содержали лиганды, в основном, неорганической природы. Однако в биологи-ческих системах огромную роль играют комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают сложные органические молекулы, обладающие полидентатными свойствами (т. е., способны образовывать с комплексообразователем несколько связей).

**2.9.1. Металлопротеины**

К **металлопротеинам** относят биополимеры, которые, помимо белка, содержат простетическую группу (компонент небелкового характера), включающую ионы металлов.

Отдельную группу металлопротеинов составляют **гемопро-теины**, содержащие в качестве простетической группы соединения железа. Одним из важнейших гемопротеинов является **гемоглобин**. Он состоит из белка (глобина) и комплекса железа с порфирином (гема). В геме ион Fe2+ (комплексообразователь), связан с двумя атомами азота, принадлежащими порфириновому кольцу, ковалентной связью, а еще с двумя − координационной. Координационное число Fe2+ равно шести: в порфириновом комплексе пятое координационное место занимает гистидиновая группа белка, образуя координационую связь атома азота с Fe2+. В отсутствие кислорода шестым лигандом является вода. В случае, когда вода замещается на кислород, образуется оксигемоглобин. Кроме воды и кислорода ион Fe2+ может связывать и некоторые другие лиганды, например, СО, CN− и оксиды азота. Так, с молекулами угарного газа гемоглобин образует карбоксигемоглобин, а соксидами азота − метгемоглобин, содержащий ионы Fe3+. Накопление этих видов гемоглобина в крови приводит к снижению снабжения тканей кровью.



где R − остаток белковой молекулы.

Схема образования связей в гемоглобине

Гем в виде гем-порфирина является простетической группой производных гемоглобина: **миоглобина, каталазы, пероксидазы** и **цитохромов.**

Отличительной особенностью гемоглобина (миоглобина) являет-ся постоянство степени окисления железа Fe2+. Равновесие:

О2 + гемоглобин ⇄ оксигемоглобин

в лёгких смещено вправо, а в клетках – влево.

Таким образом, гемоглобин (миоглобин) является переносчиком молекул (Н2О, О2).

Транспортные функции выполняют и цитохромы**,** в которых связь между гемом и полипептидной цепью осуществляется при помощи остатков цистеина белковой цепи.

Однако, в отличие от гемоглобина и миоглобина, механизм их действия основан на изменении степени окисления железа:

Fe2+ −   Fe3+,

Fe3+ +   Fe2+.

Передавая электроны от цитохрома b к цитохромооксидазе, ионы железа участвуют в процессе окислительного фосфорилирования.

С кислородом и СО цитохромы не взаимодействуют.

**2.9.2. Витамины**

Единственным витамином, содержащим в своей структуре металл, является **витамин В12 (кобаламин).**

В его состав входит ион Со3+, который находится в центре плос-кой корриновой системы (подобна порфириновой) и связан с атомами азота восстановленных пиррольных колец. Перпендикулярно плос-кости корриновой системы расположен нуклеотидный лиганд, состо-ящий из 5,6-диметилбензимидазола и рибозы с остатком фосфорной кислоты. Наконец, шестым лигандом является цианид-ион.



Схема образования связей в витамине B12 (кобаламине)

Витамин В12 содержится в ферментных системах в виде В12-ко-ферментов или кобаламидных коферментов − метилкобаламина, содержащего дополнительную метильную группу, и дезоксиаденозин-кобаламина, содержащего 5′-дезоксиаденозинкобаламин.

Так, метил-кобаламинвыполняет функции переносчикаметильной группыв реакции синтеза метионина. Кроме того, витамин В12 необходим для образования эритроцитов.

Недостаток витамина B12 приводит к нарушениям деятельности нервной системы и вызывает резкое снижение кислотности желудоч-ного сока.

**2.9.3. Ферменты**

Ферментами называют класс веществ белковой природы, катали-зирующих большое число химических реакций. Ферменты обеспечи-вают реализацию генетической информации, а также обмен веществ и энергии. Ферменты отличаются от неорганических катализаторов значительно большей активностью и высокой специфичностью действия: один фермент, как правило, катализирует только одну химическую реакцию.

Действующим началом фермента **карбоксипептидазы,** катализи-рующего процессы гидролиза, является ион Zn2+. Ион цинка оттягивает на себя электроны карбонильной группы С = O в пептиде (− СО − NH −), в результате связь С = Oеще больше поляризуется, что облегчает гидролиз и разрыв С−N связи.

Некоторые другие комплексные соединения металлов, играющие определённую биологическую роль, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Биологически важные комплексы металлов.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Металл | Тип биомолекулы | Лиганды | Биологическая функция |
| Cu2+ | Цитохромооксидаза, церулоплазмин и др. | Азотистые основания | Окисление, депонирование и транспорт меди |
| Mn2+ | Аргиназа, декарбокси-лазы аминокислот, фосфотрансферазы и др. | Фосфат, имидазол | Декарбоксили-рование, перенос фосфатных групп |
| Mo2+ | Нитрогеназа, нитрат-редуктаза, ксантин-оксидаза | Не иденти-фицированы | Восстановление N2 в NH3, окисление пуринов |
| Mg2+ | Хлорофилл | Порфирин | Превращение световой энергии в энергию химичес-ких связей |
| Cr3+ | Дрожжи | Никотиновая кислота, амино-кислоты | Участие в угле-водном обмене, усиление действия инсулина |

Ионы цинка также входят в состав фермента **карбоангидразы**, который катализирует гидратацию СО2, т. е. образование иона НСО3−, и в тоже время участвует в каталитическом разложении НСО3−, которое сопровождается выделением СО2. Первая реакция протекает в альвеолах лёгких, вторая (обратная) − в клетках.

**2.9.4. Токсикологическая роль комплексообразования**

Токсическое действие большинства тяжёлых металлов (ртуть, свинец, таллий и др.) объясняется способностью ионов этих металлов образовывать прочные комплексы с белками, ферментами и амино-кислотами. В результате подавляется активность ферментов и происходит свёртывание белков.

Например, ионы ртути Hg2+ образуют прочные комплексы с белками, имеющими в своем составе SH-группы. Таким образом, ртуть концентрируется в тканях и органах, богатых этими белками, а именно в почках, головном мозге, слизистой оболочке рта.

Свинец удерживается белками эритроцитов, затем поступает в плазму крови в виде комплексов с гамма-глобулином и, наконец, достигает почек, печени и других органов. Свинец также накапливается в костной ткани.

Некоторые лиганды, способные образовывать прочные комплек-сы с ионами металлов, используются в качестве антидотов при бытовых и профессиональных отравлениях соединениями тяжёлых металлов, а также при хронических интоксикациях, вызванных передозировкой лекарственных препаратов.

Действительно, молекулы комплексонов практически не подвергаются расщеплению или какому-либо изменению в биологической среде, что является их важной фармакологической особенностью. Комплексоны нерастворимы в липидах и хорошо растворимы в воде, поэтому они не проникают или плохо проникают через клеточные мембраны, следовательно:

1) не выводятся кишечником;

2) всасывание комплексообразователей происходит только при их инъекции (лишь пеницилламин принимают внутрь);

3) в организме комплексоны циркулируют по преимуществу во внеклеточном пространстве;

4) выведение из организма осуществляется главным образом через почки. Этот процесс происходит быстро.

Вещества, устраняющие последствия воздействия ядов на биологические структуры и инактивирующие яды посредством химических реакций, называют **антидотами***.*

Так, внутривенное введение ЭДТА позволяет вывести из организма избыточные ионы Ca2+ в виде прочного комплекса, что снижает вероятность образования камней в почках и в жёлчном пузыре.

Близким по структуре и составу к препаратам ЭДТА является натриево-кальциевая соль диэтилентриаминпентауксусной кислоты (СаNa3ДТПА) − **пентацин** и натриевая соль диэтилентриаминпентафосфоновой кислоты (Na6ДТПФ) − **тримефацин***.* Пентацин применяют преимущественно при отравлениях соединениями железа, кадмия и свинца, а также для удаления радионуклидов (технеция, плутония, урана). Натриевая соль этилендиаминдиизопропилфосфоновой кислоты (СаNa2ЭДТФ) **фосфицин** успешно используется для выведения из организма ртути, свинца, берилия, марганца, актиноидов и других металлов.

Комплексонаты весьма эффективны для удаления некоторых токсичных анионов. Например, этилендиаминтетраацетат кобальта (II), образующий смешанно-лигандный комплекс с CN−, изучается в качестве возможного антидота при отравлениях цианидами. Аналогичный принцип лежит в основе способов выведения токсичных органических веществ, в том числе пестицидов, содержащих функциональные группировки с донорными атомами, способными к взаимодействию с металлом комплексоната.

При отравлениях соединениями ртути, сурьмы и мышьяка внутривенновводят димеркапрол (2,3-димеркаптопропанол-1), который не только снижает токсическое действие этих элементов, но и выводит их из организма в виде комплексов:



Позднее в употребление была введена 2,3-димеркаптоянтарная кислота, которую вводят перорально:



При отравлениях соединениями меди используют пеницилламин:



Комплекс меди с пеницилламином выводится вместе с мочой.

Фосфорсодержащие комплексонаты являются мощными ингибиторами кристаллообразования фосфатов и оксалатов кальция. В качестве антикальцифицирующего препарата при лечении мочекаменной болезни предложен **ксидифон** − калиево-натриевая соль оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Дифосфонаты, кроме того, в минимальных дозах увеличивают включение кальция в костную ткань, предупреждают патологический выход его из костей. ОЭДФ и другие дифосфонаты предотвращают различные виды остеопороза, включая почечную остеодистрофию, периодентальную деструкцию, также деструкцию пересаженной кости у животных. Описан также антиатеросклеротический эффект ОЭДФ.

Одной из актуальных проблем современной медицины является задача экспрессной диагностики различных заболеваний. В этом аспекте несомненный интерес представляет новый класс препаратов, содержащих катионы, способные выполнять функции зонда − радиоактивных магниторелаксационных и флюоресцентных меток. В качестве основных компонентов радиофармацевтических препаратов используются радиоизотопы некоторых металлов. Хелатирование катионов этих изотопов комплексонами позволяет повысить их токсикологическую приемлемость для организма, облегчить их транспортировку и обеспечить в известных пределах избирательность концентрации в тех или иных органах.

**Ситуационная задача №2**

Пациент доставлен в клинику с признаками отравления угарным газом[[5]](#footnote-5). Требуется объяснить механизм действия угарного газа, указать симптомы отравления и предложить курс лечения.

**Решение.**

Токсическое действие оксида углерода (II) обусловлено образованием [карбоксигемоглобина](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%B1%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B3%D0%B5%D0%BC%D0%BE%D0%B3%D0%BB%D0%BE%D0%B1%D0%B8%D0%BD) − значительно более прочного карбонильного комплекса с [гемоглобином](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B5%D0%BC%D0%BE%D0%B3%D0%BB%D0%BE%D0%B1%D0%B8%D0%BD), по сравнению с комплексом гемоглобина с кислородом (оксигемоглобином).

Действительно, проникая с атмосферным воздухом в лёгкие, оксид углерода (II) быстро преодолевает капиллярно-альвеолярную мембрану, растворяется в плазме крови, диффундирует в эритроциты и вступает в обратимое химическое взаимодействие как с гемоглобином, так и с оксигемоглобином:

Hb + CO = HbCO

HbО2 + CO = HbCO + О2,

где Hb − гемоглобин.

Образующийся комплекс карбоксигемоглобин (HbCO) не способен присоединять к себе кислород. Таким образом, блокируются процессы транспортировки кислорода и [клеточного дыхания](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BB%D0%B5%D1%82%D0%BE%D1%87%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D0%B4%D1%8B%D1%85%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5).

При лёгком отравлении угарным газом ощущаются головная боль и головокружение, стук в височной области, боли в груди, сухой кашель, слезотечение, тошнота и рвота, покраснение кожи головы, лица и слизистых, галлюцинации (зрительные и слуховые), тахикардия, гипертензия.

Отравление средней тяжести вызывает слабость и сонливость, паралич мышц на фоне сохранённого сознания. Признаками тяжёлого отравления являются потеря сознания, судороги, нарушение дыхания, коматозное состояние, расширение зрачков со слабой реакцией на световой раздражитель, значительное посинение слизистых и кожи.

При отравлении лёгкой степени достаточно [гипервентиляции](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B2%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%B8%D0%BB%D1%8F%D1%86%D0%B8%D1%8F)лёгких кислородом. После чего человека можно напоить крепким сладким чаем, согреть и обеспечить покой.

Если человек находится в критическом состоянии, бригадой скорой помощи проводится комплекс реанимационных мероприятий. В первые минуты вводится антидот Ацизол[[6]](#footnote-6) 6% путём внутримышечной инъекции в объеме 1 мл. После чего пациент доставляется в реанимацию, где ему организовывают дыхание чистым кислородом с парциальным давлением 1,5-2 атм или карбогеном (95% кислорода и 5% углекислого газа) в течение 3-6 часов. Дальнейшая терапия направлена на восстановление работы ЦНС и других органов и зависит от тяжести состояния и обратимости произошедших патологических реакций.

**Ситуационная задача №3**

Клинические исследования пациента N показали снижение гемоглобина и уровня эритроцитов в единице объёма крови. На основании этих и других данных был поставлен диагноз − железодефицитная анемия.

**Вопросы:**

1) Что такое железодефицитная анемия?

2) Чем она может быть вызвана?

3) К чему приводит дефицит железа в организме?

4) Какие меры терапевтического характера должны быть приняты при анемии?

5) Можно ли восстановить необходимое содержание железа в организме?

**Решение.**

**1) Железодефицитная** [анемия](http://polismed.com/subject-anemija1.html) (ЖДА) или малокровие − [заболевание крови](http://polismed.com/subject-bolezni-krovi.html), вызываемое недостаточным поступлением ионов Fe2+ в организм либо нарушением процессов их утилизации.

2) ЖДА не является первичным заболеванием, а всегда обусловлена какой-либо патологией.

3) Дефицит железа в организме приводит к нарушению процессов кроветворения – нарушается синтез [гемоглобина](http://polismed.com/subject-gemoglobin.html) в [эритроцитах](http://polismed.com/subject-ehritrocity.html), в результате чего снижается их количество и функциональные способности.

4) Лечение при пониженном гемоглобине в первую очередь должно быть направлено на устранение причины развития патологии ([лечение гастритов](http://www.f-med.ru/gastroentrol/dieta_gastrit.php), [язв](http://www.f-med.ru/gastroentrol/dieta_alcer.php), устранение кровотечений и т. д.).

5) Да, это возможно. Однако непосредственное введение в организм катионов физиологически важных микроэлементов (Fe2+, Fe3+, Zn2+, Cu2+, Co2+, Mn2+, Cr3+ и др.) в форме их неорганических солей (например, хлоридов или сульфатов) обычно не приводит к желаемому результату, поскольку при попадании в желудочно-кишечный тракт или другие жидкие среды организма эти ионы немедленно превращаются либо в нерастворимые соединения (фосфаты, карбонаты, оксалаты), либо в прочные комплексы с разнообразными защитными белками.

Данная проблема может быть успешно решена при правильном подборе бионеорганических комплексов металлов, необходимых для нормального функционирования человеческого организма. Так, для лечения ЖДА ионы железа вводятся в виде координационных соединений с глюконовой кислотой.

**Примеры решения задач**

**Задача №1**

Для комплексного соединения [Сr(NН3)5С1]С12 определить заряд комплексообразователя, указать координационное число (к.ч.), дать название по международной номенклатуре, написать уравнения первичной и вторичной диссоциации и составить выражение для константы нестойкости комплексного иона.

**Решение.**

1) заряд комплексного иона равен +2, следовательно, алгебраи-ческая сумма зарядов внутренней сферы:

*x* + 0 − 1 = 2,

*x* = +3;

2) все лиганды монодентатные, следовательно, к.ч. = 6;

3) название: хлорид хлоропентамминхрома (III);

4) уравнения диссоциации:

[Сr(NН3)5С1]С12  [Сr(NН3)5С1]2+ + 2С1− (первичная);

[Сr(NН3)5С1]2+ ⇄ Сr3+ + 5NН3 + С1− (вторичная).

5) выражение для константы нестойкости:

.

**Задача №2**

При добавлении нитрата бария к водному раствору, содержащему комплексное соединение состава PtCl2SO4⋅4NH3, выпадает белый осадок. Последующее добавление раствора нитрата серебра не привело к выпадению осадка. Установить координациионную формулу комплексного соединения до и после добавления Ba(NO3)2. Привести формулы возможных ионизационных изомеров исходного комплекса для координационного числа платины равного 6.

**Решение.**

Из всех компонентов комплексного соединения ионы Ba2+ обра-зуют белый осадок только с сульфат-ионами. При этом Ba(NO3)2 может осадить только те сульфат-ионы, которые находятся во внешней сфере. Отсутствие осадка при добавлении нитрата серебра свидетельствует о том, что все хлорид-ионы находятся во внутренней сфере.

Таким образом, координационная формула исходного комплекс-ного соединения имеет вид: [Pt(NH3)4Cl2]SO4, а после добавления Ba(NO3)2 − [Pt(NH3)4Cl2](NO3)2.

Формулы ионизационных изомеров: [Pt(NH3)4Cl2]SO4 и [Pt(NH3)4SO4]Cl2.

**Задача №3**

Для полного осаждения галогенид-ионов, составляющих внешнюю сферу комплексного соединения, из 100 мл раствора CrCl3Br⋅4NH3 с концентрацией комплекса 0,02 моль/л потребовалось 20 мл раствора нитрата серебра с C(AgNO3) = 0,2 моль/л. Установить координационную формулу комплексного соединения, если в результате реакции образовался только белый осадок. Возможно ли в данном комплексе возникновение геометрической, ионизационной и координационной изомерии?

**Решение.**

Из условия задачи следует, что образуется только осадок AgCl (белого цвета), тогда как осадок AgBr (светло-жёлтого цвета) не образуется. Это означает, что бромид-ионы находятся во внутренней сфере комплекса. Там же находятся и молекулы аммиака, так как их присутствие в растворе привело бы к образованию растворимого комплекса [Ag(NH3)2]Cl и отсутствию осадка AgCl.

Для того, чтобы установить соотношение хлорид-ионов, находя-щихся во внешней и во внутренней сфере, рассчитаем количества реагирующих веществ:





Мольное соотношение показывает, что с 1 моль комплекса реагирует 2 моль AgNO3. Это возможно только в том случае, когда во внешней сфере находятся 2 хлорид-иона.

Таким образом, координационная формула комплексного соеди-нения имеет вид: [Cr(NH3)4BrCl]Cl2.

Возникновение геометрической изомерии возможно, так как комплекс является смешанным и содержит три вида лигандов.

Так как в соединении имеются различные отрицательно заряжен-ные ионы, то при условии постоянства к.ч. ионизационные изомеры выглядят так: [Cr(NH3)4BrCl]Cl2 и [Cr(NH3)4Cl2]ClBr.

Координационных изомеров у данного комплекса нет, так он содержит только одну внутреннюю сферу.

**Задача №4**

Образец комплексного соединения состава CrCl3∙6H2O массой 533 г был высушен в эксикаторе до постоянной массы, которая составила 461 г. Установить координационную формулу соединения, если координационное число хрома равно 6. Какие типы изомерии возможны для данного комплексного соединения?

**Решение.**

Из всех компонентов комплексного соединения летучестью обладают только молекулы воды. Масса потерянной воды равна:



что составляет 

Количество комплексного соединения равно: 

Таким образом, на 1 моль комплексного соединения приходится 2 моль потерянной воды. Так как испаряться при сушке могут только те молекулы воды, которые находятся во внешней сфере, то с учётом значения координационного числа формула соединения выглядит следующим образом: [Cr(H2O)4Cl2]Cl·2H2O.

В данном случае возможно образование сольватных (гидратных) изомеров: [Cr(H2O)6]Cl3, [Cr(H2O)5Cl]Cl2⋅H2Oи [Cr(H2O)4Cl2]Cl⋅2H2O.

Кроме того, октаэдрический комплекс состава [MeA4B2] может иметь два геометрических изомера. Оптических изомеров у него нет, так как во внутренней сфере не имеется четырех различных заместителей. Данный комплекс не образует различных анионов при диссоциации, поэтому ионизационных изомеров у него также нет. Координационных изомеров не возникает по причине отсутствия второй внутренней сферы.

**Задача №5**

Рассчитать концентрации всех ионов в растворе K3[Fe(CN)6]с концентрацией комплексной соли 0,001 моль/л, если   
([Fe(CN)6]3−) = 1,3·10−44.

**Решение.**

Запишем уравнения первичной и вторичной диссоциации комп-лексной соли:

K3[Fe(CN)6]  3K+ + [Fe(CN)6]3−;

[Fe(CN)6]3− ⇄ Fe3+ + 6CN−.

Так как первичная диссоциация протекает полностью, а вторичная − в пренебрежимо малой степени, то концентрация малодиссоциированного комплексного иона примерно равна концентрации комплексной соли:





Концентрации ионов Fe3+ и CN− найдём из выражения для :

.



Из стехиометрических соотношений видно, что:

.

Тогда выражение для константы нестойкости принимает вид:

.

Отсюда:





**Задача №6**

Определить, как и во сколько раз изменится концентрация ионов Ag+ в растворе K[Ag(CN)2]с концентрацией комплексной соли 0,01 моль/л при добавлении к 100 мл раствора 6,5 г KCN, если   
([Ag(CN)2]−) = 7,8·10−18.

**Решение.**

Ионы Ag+ образуются в растворе в результате вторичной диссоциации комплексной соли:

[Ag(CN)2]− ⇄ Ag+ + 2CN−.

Рассчитаем концентрацию ионов Ag+ в исходном растворе:



Аналогично решению предыдущей задачи:

;

.

Тогда выражение для константы нестойкости принимает вид:

.

Отсюда:



При добавлении избытка KCN равновесие вторичной диссо-циации, согласно принципу Ле Шателье, сместится влево. Это означает, что концентрация ионов Ag+ в растворе уменьшится, а концентрация комплексных ионов [Ag(CN)2]− − увеличится.

Обозначим изменившиеся концентрации ионов [ ]′ и из выражения для  получим:

.

Так как степень диссоциации комплексного иона очень мала, то концентрацию ионов CN− в растворе можно принять равной концентрации KCN, т.е.:



Так как диссоциация комплексного иона в присутствии CN− практически подавлена, то изменением её величины можно пренебречь и считать:

.

Отсюда:



Таким образом, соотношение концентраций ионов Ag+ в растворах составит:



**Задача №7**

Имеется раствор комплексной соли [Cu(NH3)4]Cl2 с молярной концентрацией 0,01 моль/л, в 100 мл которого дополнительно содержится 0,034 г аммиака. Рассчитать массу ионов Cu2+в 10 л этого раствора, если ([Cu(NH3)4]2+) = 9,3·10−13.

**Решение.**

Поскольку первичная диссоциация [Cu(NH3)4]Cl2 протекает полностью:

[Cu(NH3)4]Cl2  [Cu(NH3)4]2+ + 2Cl−,

а диссоциация комплексного иона протекает в незначительной степени (ввиду малой величины .):

[Cu(NH3)4]2+ ⇄ Cu2+ + 4NH3,

то в растворе концентрация комплексных ионов практически равна концентрации самой соли:



Количество аммиака, образовавшегося в результате диссоциации комплексного иона, также пренебрежимо мало по сравнению с уже имеющимся в растворе. Поэтому:



Из выражения для :

,

получим:



Отсюда:



**Задача №8**

Рассчитать концентрации катионов калия и ртути в растворе K2[HgI4] с молярной концентрацией 0,025 моль/л, содержащем 16,6 г KI в 800 мл этого раствора, если ([НgI4]2−) = 6,7·1029.

**Решение.**

Ионы K+ образуются в результате первичной диссоциации комплекса:

K2[HgI4]  [HgI4]2−+ 2K+,

и диссоциации KI:

KI  K++ I−.

Из стехиометрических соотношений видно, что:





Таким образом, концентрация ионов K+ равна:



Концентрацию ионов Hg2+ найдём из выражения для :



Аналогично решению предыдущей задачи:





Отсюда:



**Задача №9**

Найти соотношение концентраций ионов комплексообразова-телей в растворах [Co(NH3)4]2+ и [Cd(CN)4]2− с равными концентра-циями комплексных ионов, если значения констант нестойкости, соответственно, равны: 8,5·10−6 и 7,8·10−18.

**Решение.**

Из уравнений вторичной диссоциации:

[Co(NH3)4]2+ ⇄ Co2+ + 4NH3,

[Cd(CN)4]2− ⇄ Cd2+ + 4CN−.

видно, что:

[NH3] = 4∙[(Co2+],

[CN−] = 4∙[Cd2+].

Таким образом, выражения для констант нестойкости имеют вид:



Разделив одно выражение на другое с учетом того, что  получим:

.

Отсюда:



**Задача №10**

Сравнить концентрации ионов Al3+ в растворах K[Al(OH)4] с pH 9 и с pH 11, если молярная концентрация комплекса в обоих случаях равна 0,01 моль/л. ([Al(OH)4]−) = 1,1⋅10−33.

**Решение.**

Ионы Al3+ образуются в растворе в результате вторичной диссоциации комплексной соли:

[Al(OH)4]− ⇄ Al3+ + 4OH−.

Концентрацию ионов Al3+ в растворе можно рассчитать из выражения для константы нестойкости:

.

Концентрацию комплексного иона можно считать приблизи-тельно равной концентрации комплексной соли:



Концентрации гидроксид-ионов в обоих растворах найдём, исходя из значений pH:





Тогда в первом растворе:



Во втором растворе:



Таким образом, соотношение концентраций ионов Al3+ в растворах составляет:



**Задача №11**

Вычислить изменение энергии Гиббса при 250С для процесса диссоциации комплексного иона [Cd(CN)4]2−, если .



**Решение.**

В соответствии с формулой (3):



Положительная величина  означает, что диссоциация комплексного иона [Cd(CN)4]2− при стандартной температуре возможна лишь в очень незначительной степени.

**Задача №12**

Диссоциация комплексного иона [Cu(CN)2]− при 250С сопровождается изменением энергии Гиббса ΔG0 = 137,0 кДж/моль. Рассчитать величины и .

**Решение.**

В соответствии с формулой (10):



Отсюда:





**Вопросы для самоконтроля**

1. Какие химические соединения называются комплексными? Назовите составные части комплексного соединения. Приведите при-меры.

2. Из каких компонентов состоит внутренняя сфера комплексного соединения?

3. Какие частицы могут выступать в роли комплексообразо-вателя? Укажите основные характеристики комплексообразователя.

4. Какие частицы могут выступать в роли лигандов? Могут ли ионы H+ входить в состав комплексного соединения в виде лигандов?

5. Что такое дентатность? Приведите примеры монодентатных, бидентатных, полидентатных и амбидентатных лигандов.

6. От каких факторов зависит координационное число?

7. Какой механизм образования химической связи реализуется во внутренней сфере?

8. Определить заряд и координационное число комплексообразо-вателя в следующих комплексных соединениях:

K3[Cr(C2O4)3], [Pt(NH3)2Cl2], KFe3+[Fe(CN)6],[Al(H2O)6]2(SO4)3, Cs[Co(H2O)3Br3], K[AuCl3OH], Na2[Pd(CN)4], K4[Co2(C2O4)4(OH)2]

9. Что входит в состав внешней сферы?

10. Каким типом химической связи связаны между собой внут-ренняя и внешняя сферы?

11. Встречаются ли комплексные соединения, не содержащие внешней сферы?

12. Какие способы классификации комплексных соединений вам известны? Приведите примеры.

13. Какие типы гибридизации электронных орбиталей вам известны? Приведите примеры.

14. Комплексный ион [Cu(NH3)2]+ имеет линейное строение. Какой тип гибридизации реализуется в данном случае?

15. Комплексный ион [Zn(NH3)4]2+ имеет тетраэдрическую струк-туру. Какой тип гибридизации реализуется в данном случае?

16. Почему ион [Ni(NH3)4]2+ имеет тетраэдрическое строение, а [Ni(CN)4]2− представляет собой плоский квадрат?

17. Какие типы изомерии комплексных соединений вам известны? Определите тип изомерии в следующих парах комплексных соединений:

а) [Cr(H2O)6]Cl3и [Cr(H2O)5Cl]Cl2⋅H2O

б) [Co(NH3)4ClNO3]Cl и [Co(NH3)4Cl2]NO3

в) цис-K2[PtCl2(NO2)4] итранс-K2[PtCl2(NO2)4]

г) [Co(NH3)6][Cr(CN)6] и [Cr(NH3)6][Co(CN)6]

18. Сформулируйте правила номенклатуры комплексных соеди-нений и назовите следующие соединения:

Na3[FeF6], [Ni(NH3)6]Cl2, K2[Co(C2O4)3], Na3[Ag(S2O3)2], H[AuCl4],

Ca[Cr(NH3)2(SCN)4], K3[Al(OH)4(H2O)2], K[Pt(NH3)Cl3], K2[PbBr4],

[Co(NH3)4ClNO2], Li[AlH4], (NH4)2[Pt(OH)2Cl4], Sr2[Cu(OH)6]

19. Составьтеформулыкомплексныхсоединений:

гексахлоропалладат (IV) аммония, дихлороаргентат (I) цезия,

пентакарбонилжелезо, гидроксотрихлороаурат (III) калия, сульфат

дихлоротетраамминкобальта (III), пентахлороакваферрат (III)

кальция, тетрагидридоборат (III) натрия, гексаамминосмий, хлорид

карбонатодекаамминдикобальта (III)

20. Все ли комплексные соединения являются электролитами? Определить, какие из перечисленных комплексов относятся к неэлек-тролитам:

K3[Fe(CN)6], [Cu(NH3)4]SO4, [Pt(NH3)2Cl2], H[AuCl4], [Co2(CO)8]

21. Как протекает диссоциация комплексных соединений? Чем обусловлен такой характер диссоциации?

22. Какие величины характеризуют устойчивость комплексных ионов в водных растворах? Как они связаны между собой?

23. К раствору, содержащему комплексный ион [Ag(NH3)2]+, добавили 1 моль избытка аммиака.

а) Как изменится равновесная концентрация ионов Ag+?

б) Как изменится равновесная концентрация ионов [Ag(NH3)2]+?

в) Как изменится величина константы нестойкости?

24. Константы нестойкости комплексных ионов [Ag(CN)2]−, [Ag(NH3)2], [Ag(SCN)2]− и [Ag(NО2)2]− соответственно равны 1,1·10−21, 5,8·10−8, 2,1·10−11, 1,3·10−3. Указать в каком растворе, содержащем эти ионы (при одинаковой молярной концентрации), находится больше (меньше) ионов серебра.

25. Константы устойчивости комплексных ионов [Cо(CN)4]2−, [Нg(CN)4]2− и [Cd(CN)4]2− соответственно равны 1,3·1019, 2,5·1040, 1,3·1017. В каком растворе, содержащем эти ионы (при одинаковой молярной концентрации), ионов CN− меньше (больше)?

26. Какими способами можно разрушить комплексные соедине-ния? Приведите примеры.

27. Иодид калия осаждает серебро из раствора [Ag(NH3)2]NO3, но не осаждает его из раствора K[Ag(CN)2]. Каково соотношение констант нестойкости ионов [Ag(NH3)2]+ и [Ag(CN)2]−?

28. Можно ли разрушить комплексный ион [Cu(NH3)4]2+ добавлением сульфида натрия, если ([Cu(NH3)4]2+) = 2,1⋅10−13,   
 = 6,0⋅10−36?

29. Почему, в отличие от FeCl3, K3[FeCl6] практически не гидро-лизуется?

30. Какие комплексные соединения называют хелатами? Какие внутрикомплексными? Что такое комплексоны? Приведите примеры.

31. На чем основано комплексонометрическое титрование? Как фиксируют точку эквивалентности в комплексонометрии?

32. Что является комплексообразователем в гемоглобине, миогло-бине, хлорофилле, витамине B12?

33. Какие металлы и как участвуют в процессах клеточного метаболизма?

34. Какие комплексоны используют для выведения из организма тяжелых металлов?

**Варианты задач для самостоятельного решения**

**Вариант №1**

1. К раствору, содержащему 2,335 г комплексной соли CoCl3⋅4NH3, добавили избыток нитрата серебра. При этом выпало 1,435 г белого осадка. Установить координационную формулу соеди-нения, если координационное число кобальта равно 6. Какие типы изомерии возможны для данного комплексного соединения?

2. Рассчитать концентрации всех ионов и молекул в растворе [Ag(NH3)2]Cl с молярной концентрацией комплексной соли 0,001 моль/л, если ([Ag(NH3)2]+) = 5,9·10−8.

3. Найти концентрации катионов натрия и алюминия в растворе Nа[Al(ОН)4] с молярной концентрацией соли 0,02 моль/л, содержащем 0,16 г гидроксида натрия в 400 мл этого раствора, если   
([Al(ОН)4]−) = 9,1·1034.

4. Вычислить изменение энергии Гиббса для процесса диссоциации комплексного иона [HgCl4]2− при 200С, если   
([HgCl4]2−) = 8,5·10−16.

**Вариант №2**

1. Для осаждения хлорид-ионов из 150 мл раствора CrCl3⋅6H2O с молярной концентрацией комплекса 0,01 моль/л потребовалось 15 мл раствора нитрата серебра с C(AgNO3) = 0,3 моль/л. Установить координационную формулу комплексного соединения, если коорди-национное число хрома равно 6. Какие типы изомерии возможны для данного комплексного соединения?

2. Рассчитать концентрацию ионов Al3+ в растворе Na3[AlF6] с молярной концентрацией 0,01 моль/л. Определить, как и во сколько раз изменится концентрация ионов Al3+ при добавлении к 0,5 л раствора 2,1 г NaF. ([AlF6]3−) = 2,1⋅10−21.

3. Найти концентрации катионов цинка и лития в растворе Li2[Zn(ОН)4] с молярной концентрацией 0,15 моль/л, содержащем 0,48 г гидроксида лития в 500 мл этого раствора, если   
([Zn(ОН)4]2−)=4,5·1016.

4. Диссоциация комплексного иона [Ag(NH3)2]+ при 250С сопровождается изменением энергии Гиббса ΔG0 = 41,2 кДж/моль. Рассчитать величины и .

**Вариант №3**

1. Образец комплексного соединения состава PtCl4∙6H2O и массой 445 г был высушен в эксикаторе до постоянной массы, которая составила 427 г. Установить координационную формулу соединения, если координационное число платины равно 6. Написать формулы сольватных изомеровэтого комплекса.

2. Имеется раствор комплексной соли [Ni(NH3)6]Cl2 с молярной концентрацией 0,01 моль/л, в 50 мл которого дополнительно содержится 0,085 г аммиака. Рассчитать массу ионов Ni2+ в 5 л этого раствора, если ([Ni(NH3)6]2+) = 1,9·10−9.

3. Рассчитать концентрации катионов золота и анионов брома в растворе [Аu(NН3)2]Br с молярной концентрацией 0,06 моль/л, содержащем 1,36 г аммиака в 750 мл этого раствора, если   
([Аu(NН3)2]+) = 1,0·1027.

4. Вычислить изменение энергии Гиббса для процесса образования комплексного иона [Bi(SCN)6]3− при 150С, если   
([Bi(SCN)6]3−) = 1,7·106.

**Вариант №4**

1. Рассчитать объём раствора AgNO3 с С(AgNO3) = 0,2 моль/л, который потребуется для осаждения хлорид-ионов комплексного соединения CoCl3⋅5H2O из 200 мл раствора с молярной концентрацией комплексной соли 0,001 моль/л, если координационное число кобальта равно 6 и комплекс не содержит воду во внешней сфере. Написать формулы сольватных изомеров этого комплекса.

2. Рассчитать концентрации всех ионов в растворе K3[Cu(CN)4] с молярной концентрацией комплексной соли 0,01 моль/л, если   
([Cu(CN)4]3−) = 5,0·10−31.

3. Найти концентрации катионов натрия и галлия в растворе Nа3[Ga(ОН)6] с молярной концентрацией 0,19 моль/л, содержащем 16 г гидроксида натрия в 900 мл этого раствора, если   
([Ga(ОН)6]3−) = 2,0·1042.

4. Диссоциация комплексного иона [Cd(NH3)4]2+ при 250С сопровождается изменением энергии Гиббса ΔG0 = 37,3 кДж/моль. Рассчитать величины  и .

**Вариант №5**

1. К раствору, содержащему 0,1 моль комплексной соли CrCl3⋅6H2O, добавили избыток нитрата серебра. При этом выпало 28,7 г белого осадка. Установить координационную формулу соединения, если координационное число хрома равно 6. Написать формулы сольватных изомеровэтого комплекса.

2. Найти соотношение концентраций ионов комплексообразо-вателей в растворах [Ag(NH3)2]+ и [Ag(CN)2]− с равными концентра-циями комплексных ионов, если значения констант нестойкости, соответственно, равны 5,9·10−8 и 1,1·10−21.

3. Вычислить концентрации катионов ртути и нитрат-ионов в растворе [Нg(NН3)4](NО3)2 с молярной концентрацией 0,05 моль/л, содержащем 0,02 г аммиака в 150 мл этого раствора, если   
([Нg(NН3)4]2+) = 2,0·1021.

4. Вычислить изменение энергии Гиббса для процесса диссоциации комплексного иона [Сd(CN)4]2− при 250С, если   
([Сd(CN)4]2−) = 7,8·10−18.

**Вариант №6**

1. К раствору, содержащему осадок AgCl массой 14,35 г, добавили избыток KCN и наблюдали растворение осадка. Установить координационную формулу образующегося комплексного соединения, если комплекс не является смешанным и имеет линейное строение. Найти минимальную массу KCN, которая была израсходована для растворения осадка.

2. Имеется раствор комплексной соли K2[Cd(CN)4] с молярной концентрацией 0,01 моль/л, в 100 мл которого дополнительно содержится 0,65 г KCN. Рассчитать массу ионов Cd2+ в 20 л этого раствора, если ([Cd(CN)4]2−) = 7,8·10−18.

3. Определить концентрации катионов серебра и нитрат-ионов в растворе [Ag(NH3)2]NO3 с молярной концентрацией 0,08 моль/л, содержащем 0,68 г аммиака в 550 мл этого раствора, если   
([Ag(NН3)2])= 1,7·107.

4. Диссоциация комплексного иона [Co(NH3)4]2+ при 250С сопровождается изменением энергии Гиббса ΔG0 = 28,9 кДж/моль. Рассчитать величины  и .

**Вариант №7**

1. Образец комплексного соединения состава CrCl3∙6H2O массой 26,65 г был высушен в эксикаторе до постоянной массы, которая составила 24,85 г. Установить координационную формулу соединения, если координационное число хрома равно 6. Написать формулы сольватных изомеров этого комплекса.

2. Рассчитать концентрации всех ионов в растворе Na2[AgI3] с молярной концентрацией комплексной соли 0,01 моль/л, если   
([AgI3]2−) = 2,1·10−14.

3. Вычислить концентрации катионов серебра и натрия в растворе Nа[Ag(CN)2] с молярной концентрацией 0,05 моль/л, содержащем 1,3 г NаCN в 300 мл этого раствора, если ([Ag(CN)2]−) = 7,1·1021.

4. Вычислить изменение энергии Гиббса для процесса диссоциации комплексного иона [Ag(S2O3)2]3− при 180С, если   
([Ag(S2O3)2]3−) = 9,1·1014.

**Вариант №8**

1. При добавлении избытка нитрата серебра к раствору, содержащему 0,01 моль комплексного соединения Pt(OH)2Br2∙4NH3, выпадает светло-жёлтый осадок массой 3,76 г, а при добавлении фенолфталеина раствор не меняет окраску. Установить координационную формулу соединения. Какие типы изомерии возможны для данного комплексного соединения?

2. Рассчитать концентрацию ионов Co2+ в растворе [Co(NH3)6]Cl3 с молярной концентрацией 0,01 моль/л. Определить, как и во сколько раз изменится концентрация ионов Co2+ при добавлении к 200 мл раствора 0,034 г NH3, если ([Co(NH3)6]3+) = 6,2⋅10−36.

3. Вычислить концентрацию катионов бериллия и pH в растворе Н2[ВеF4] с молярной концентрацией 0,27 моль/л, содержащем 0,02 г фтороводородной кислоты в 100 мл этого раствора, если   
([ВеF4]2−) = 2,4·1018, (HF) = 6,6⋅10−4.

4. Диссоциация комплексного иона [Cu(NH3)4]2+ при 250С сопровождается изменением энергии Гиббса ΔG0 = 68,4 кДж/моль. Рассчитать величины  и .

**Вариант №9**

1. При добавлении избытка нитрата серебра к 250 мл раствора с концентрацией комплексной соли состава PtSO4Br2∙3NH3, равной 0,1 моль/л, выпадает светло-жёлтый осадок массой 4,7 г. При добав-лении к этому же раствору хлорида бария осадок не образуется. Установить координационную формулу комплексного соединения, если координационное число платины равно 6. Какие типы изомерии возможны для данного комплексного соединения?

2. Имеется раствор комплексной соли K[Ag(CN)2]с молярной концентрацией 0,05 моль/л, в 250 мл которого дополнительно содержится 1,625 г KCN. Рассчитать массу ионов Ag+ в 25 л этого раствора, если ([Ag(CN)2]−) = 1,1·10−21.

3. Определить концентрации катионов хрома и калия в растворе K[Cr(ОH)4] с молярной концентрацией 0,017 моль/л, содержащем 0,056 г гидроксида калия в 50 мл этого раствора, если   
([Cr(ОН)4]−) = 7,7·1031.

4. Вычислить изменение энергии Гиббса для процесса диссоциации комплексного иона [Fe(CN)6]4− при 250С, если   
([Fe(CN)6]4−) = 1,3·10−27.

**Вариант №10**

1. При добавлении нитрата серебра к раствору, содержащему 4,45 г комплексной соли состава PtCl4⋅6H2O, выпало 5,74 г белого осадка. Установить координационную формулу соединения, если координационное число платины равно 6. Написать формулы возможных сольватных изомеровэтого комплекса.

2. Найти соотношение концентраций ионов комплексообразо-вателей в растворах [HgBr4]2− и [HgI4]2−с равными концентрациями комплексных ионов, если значения констант нестойкости, соответст-венно, равны 1,0·10−21 и 1,5·10−30.

3. Вычислить концентрации катионов платины и аммония в растворе (NH4)2[PtBr4] с молярной концентрацией 0,06 моль/л, содержащем 0,98 г бромида аммония в 450 мл этого раствора, если   
([PtBr4]2−) = 3,2·1022.

4. Диссоциация комплексного иона [Cu(NH3)4]2+ при 250С сопровождается изменением энергии Гиббса ΔG0 = 63,1 кДж/моль. Рассчитать величины  и .

**Вариант №11**

1. При добавлении серной кислоты к раствору, содержащему комплексное соединение состава Fe(CN)2⋅2Ba(CN)2, выпадает белый осадок, а при добавлении подкисленного раствора перманганата калия раствор обесцвечивается. Установить координационную формулу комплексного соединения и определить заряд комплексообразователя.

2. Рассчитать концентрации всех ионов в растворе Na2[Cu(C2O4)2] с молярной концентрацией комплексной соли 0,05 моль/л, если   
([Cu(C2O4)2]2−) = 5,0·10−11.

3. Рассчитать концентрации катионов калия и ртути в растворе K2[Нg(SСN)4] с молярной концентрацией 0,28 моль/л, содержащем 9,7 г KSСN в 850 мл раствора, если ([Нg(SСN)4]2−) = 5,9·1021.

4. Вычислить изменение энергии Гиббса для процесса диссоциации комплексного иона [Fe(CN)6]3− при 250С, если   
([Fe(CN)6]3−) = 7,7·1038.

**Вариант №12**

1. Найти объём раствора нитрата бария с молярной концентрацией 0,25 моль/л, который потребуется для полного осаждения сульфат-ионов из 150 мл раствора комплексного соединения CoBrSO4⋅5NH3 с молярной концентрацией комплексной соли 0,01 моль/л. Установить координационную формулу комплексного соединения, если координационное число кобальта равно 6. Какие типы изомерии возможны для данного комплексного соединения?

2. Сравнить концентрации ионов Zn2+ в растворах K2[Zn(OH)4] с pH 8 и с pH 10, если молярная концентрация комплекса в обоих случаях равна 0,01 моль/л. ([Zn(OH)4]2−) = 2,2⋅10−15.

3. Вычислить концентрации катионов никеля и сульфат-ионов в растворе [Ni(NН3)6]SO4 с молярной концентрацией 0,04 моль/л, содержащем 0,34 г аммиака в 400 мл этого раствора, если   
([Ni(NН3)6]2+) = 5,0·1010.

4. Диссоциация комплексного иона [BiBr6]3− при 250С сопровождается изменением энергии Гиббса ΔG0 = 54,2 кДж/моль. Рассчитать величины и .

**Вариант №13**

1. При добавлении нитрата серебра к раствору, содержащему 5,215 г комплексной соли PtBr3Cl⋅3NH3 выпало 1,88 г светло-жёлтого осадка. Установить координационную формулу соединения. Какие типы изомерии возможны для данного комплексного соединения?

2. Имеется раствор комплексной соли K2[HgBr4] с молярной концентрацией 0,001 моль/л, в 50 мл которого дополнительно содержится 1,19 г KBr. Рассчитать массу ионов Hg2+ в 10 л этого раствора, если ([HgBr4]2−) = 1,0·10−21.

3. Вычислить концентрацию катионов золота и pH в растворе Н[АuCl4] с молярной концентрацией 0,01 моль/л, содержащем 0,745 г KCl в 100 мл раствора, если ([АuCl4]−) = 2,0·1022.

4. Вычислить изменение энергии Гиббса для процесса диссоциации комплексного иона [FeF6]3− при 250С, если   
([FeF6]3−) = 7,9·10−17.

**Вариант №14**

1. К раствору, содержащему осадок Cu(OH)2, массой 9,8 г, прибавили избыток аммиака и наблюдали растворение осадка. Установить координационную формулу образующегося комплексного соединения, если комплекс не является смешанным и имеет тетраэдрическое строение. Найти минимальную массу NH3, которая была израсходована для растворения осадка.

2. Найти соотношение концентраций ионов комплексообразо-вателей в растворах [Cd(NH3)4]2+ и [Cd(CN)4]2− с равными концентра-циями комплексных ионов, если значения констант нестойкости, соответственно, равны 2,8·10−7 и 7,8·10−18.

3. Вычислить концентрации катионов калия и железа в растворе К4[Fe(СN)6] с молярной концентрацией 0,1 моль/л, содержащем 0,65 г KCN в 350 мл этого раствора, если ([Fe(CN)6]4−) = 9,1·1038.

4. Диссоциация комплексного иона [Mn(C2O4)3]3− при 250С сопровождается изменением энергии Гиббса ΔG0 = 162,0 кДж/моль. Рассчитать величины  и .

**Вариант №15**

1. Образец комплексного соединения состава CoCl3∙6H2O массой 5,47 г был высушен в эксикаторе до постоянной массы, которая составила 4,75 г. Установить координационную формулу соединения, если координационное число кобальта равно 6. Какие типы изомерии возможны для данного комплексного соединения?

2. Рассчитать концентрацию ионов Ag+ в растворе Na3[Ag(S2O3)2] с молярной концентрацией 0,01 моль/л. Определить, как и во сколько раз изменится концентрация ионов Ag+ при добавлении к 200 мл раствора3,16 г Na2S2O3.([Ag(S2O3)2]3−) = 1,1⋅10−13.

3. Вычислить концентрации катионов цинка и анионов хлора в растворе [Zn(NН3)4]Cl2 с молярной концентрацией 0,013 моль/л, содержащем 1,02 г аммиака в 600 мл этого раствора, если   
([Zn(NН3)4]2+) = 5,0·1010.

4. Вычислить изменение энергии Гиббса для процесса диссоциации комплексного иона [AlF6]3− при 250С, если   
([AlF6]3−) = 4,8·1022.

**Вариант №16**

1. К раствору, содержащему 4,94 г комплексной соли PtCl2Br2⋅4NH3, добавили избыток нитрата серебра. При этом выпало 3,76 г светло-жёлтого осадка. Установить координационную формулу соединения, если координационное число платины равно 6. Какие типы изомерии возможны для данного комплексного соединения?

2. Рассчитать концентрации всех ионов в растворе K[Ag(NO2)2] с молярной концентрацией комплексной соли 0,025 моль/л, если   
([Ag(NO2)2]−) = 1,5·10−3.

3. Вычислить концентрации катионов меди и натрия в растворе Nа2[Cu(С2О4)2] с молярной концентрацией 0,017 моль/л, содержащем 0,134 г оксалата натрия в 800 мл этого раствора, если   
([Cu(С2О4)2]2−) = 2,0·1012.

4. Диссоциация комплексного иона [Ag(SCN)2]− при 250С сопровождается изменением энергии Гиббса ΔG0 = 47,0 кДж/моль. Рассчитать величины  и .

**Вариант №17**

1. Раствор, содержащий комплексное соединение состава AuCl3⋅HCl, имеет pH 3. При добавлении к нему нитрата серебра осадок не образуется. Установить координационную формулу соединенияи рассчитать его молярную концентрацию в растворе.

2. Имеется раствор комплексной соли K4[Fe(CN)6] с молярной концентрацией 0,001 моль/л, в 100 мл которого дополнительно содержится 0,13 г KCN. Рассчитать массу ионов Fe2+ в 15 л этого раствора, если ([Fe(CN)6]4−) = 1,3·10−37.

3. Определить концентрации катионов аммония и ртути в растворе (NН4)2[НgI4] с молярной концентрацией 0,035 моль/л, содержащем 1,45 г NH4I в 700 мл этого раствора, если ([НgI4]2−) = 6,7·1031.

4. Вычислить изменение энергии Гиббса для процесса диссоциации комплексного иона [Cd(S2O3)3]4− при 250С, если   
([Cd(S2O3)3]4−) = 6,3·10−9.

**Вариант №18**

1. Для осаждения сульфат-ионов из раствора комплексного соединения Pt(SO4)2∙4NH3, содержащего 4,55 г комплексной соли, потребовалось 2,08 г хлорида бария. Установить координационную формулу соединения, если координационное число платины равно 6.

2. Сравнить концентрации ионов Cr3+ в растворах K[Cr(OH)4]с pH 9 и с pH 12, если молярная концентрация комплекса в обоих случаях равна 0,01 моль/л. ([Cr(OH)4]−) = 1,3⋅10−30.

3. Рассчитать концентрации катионов натрия и ртути в растворе Nа2[Hg(CN)4] с молярной концентрацией 0,018 моль/л, содержащем 4,9 г NaCN в 1150 мл этого раствора, если ([Нg(CN)4]2−) = 2,1·1049.

4. Диссоциация комплексного иона [Zn(CN)4]2− при 250С сопровождается изменением энергии Гиббса ΔG0 = 111,7 кДж/моль. Рассчитать величины и .

Список литературы

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа. 2001. 743 с.

2. Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия. 1990. 702 с.

3. Гринберг А. А. Введение в химию координационных соединений. Л.: Химия. 1966. 628 с.

4. Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа. 1990. 432 с.

5. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. М.: Химия. 1997. 480 с.

6. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 2. М. Химия. 1973. 680 с.

7. Неорганическая химия в 3 т. / Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 1.: Физико-химические основы неорганической химии. М.: Издательский центр «Академия». 2004. 240 с.

8. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. Ч. I. М.: Изд-во МГУ. 1991. 480 с.

9. Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия: Учебник для хим. и химико-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1994, 608 с.

10. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Учебник для вузов. Перевод с англ. М.: Химия. 1987. 696 с.

11. Фримантл М. Химия в действии. М.: Мир, 1998, 528 с.

12. Общая химия. Под ред. проф. С.Ф. Дунаева. Издательский центр «Академия». 2011. 505 с.

13. Калибабчук В. А., Грищенко Л. И., Галинская В. И. и соавт. Медицинская химия: Учеб. для мед. вузов. Киев: Медицина, 2008. с. 43-58.

1. Напомним, что концентрация (активность) твёрдой фазы считается величиной постоянной и в выражение для константы равновесия не записывается. [↑](#footnote-ref-1)
2. Данное соотношение можно использовать только при стандартных условиях. При иных соотношениях концентраций веществ сравниваются величины ΔG, рассчитываемые по изотерме Вант-Гоффа. [↑](#footnote-ref-2)
3. На самом деле в поверхностных слоях кости содержится небольшое количество аморфного Са3(РО4)2, который придает гибкость костной ткани и является лабильным резервом кальция и фосфатов в организме. По мере взросления и старения организма его содержание уменьшается. [↑](#footnote-ref-3)
4. Рассмотрение данного вопроса в общем виде выглядит слишком громоздко, поэтому обратимся к частному случаю [↑](#footnote-ref-4)
5. Угарный газ он же оксид углерода (II), образуется при неполном сгорании веществ, содержащих углерод. Не имеет ни цвета, ни запаха. Он способен проникать через перегородки, стены, слои почвы. Не поглощается пористыми материалами, в связи с этим фильтрующие противогазы не защищают от отравления угарным газом. Угарный газ − яд быстрого общетоксического действия, при его концентрации в воздухе 1,28% и более смерть наступает менее чем за 3 минуты. [↑](#footnote-ref-5)
6. Ацизол – отечественный препарат, быстрый и эффективный антидот против острого отравления угарным газом в смертельных дозах. Препятствует образованию вещества карбоксигемоглобина и ускоряет выведение СО из организма. Как можно более раннее внутримышечное введение Ацизола пострадавшим значительно увеличивает их шансы на выживание и повышает эффективность последующих реанимационных и медицинских мероприятий. [↑](#footnote-ref-6)