

**Переходные металлы.
Цинк, кадмий, ртуть.
Медь, серебро, золото.
Комплексообразование**

Лекция №14 курса

**«Общая и неорганическая химия»
для биоинженеров и биофизиков**

Свойства простых веществ

	Zn	Cd	Hg
Температура плавления, °С	420	321	-39
Температура кипения, °С	907	765	357
Радиус атома, пм (10^{-12} м)	133	149	160
Радиус иона Э^{2+} , пм	83	103	112



Цинк и кадмий

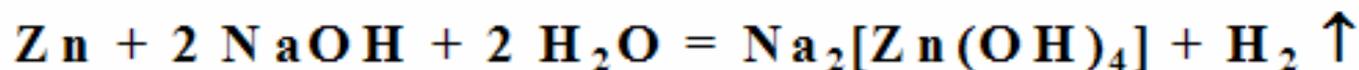
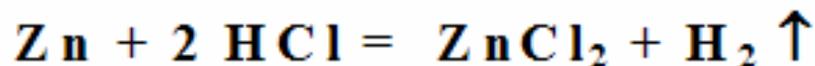
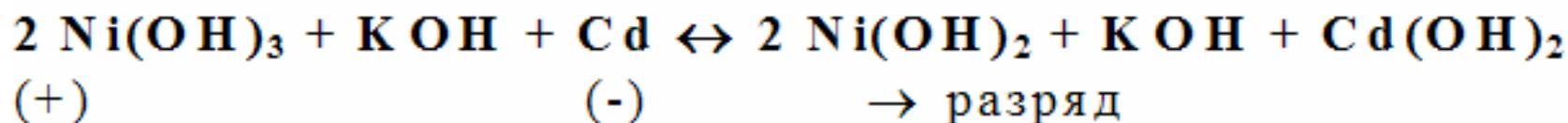
Серебряный припой (плавл. $620-636^{\circ}\text{C}$):

50% Ag, 15,5% Cu, 16,5% Zn, 18% Cd

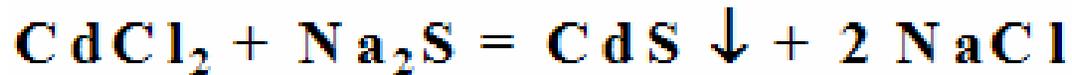
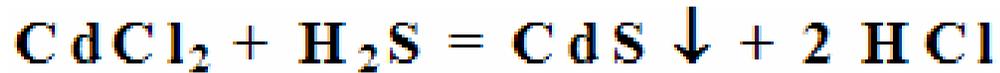
Сплав Вуда (плавл. $65,5^{\circ}\text{C}$):

50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd.

Кадмиево-никелевые аккумуляторы (АКН) (см. лекцию № 5):



Кадмиевые краски



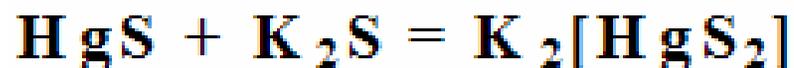
Ртуть



Девазация ртути:

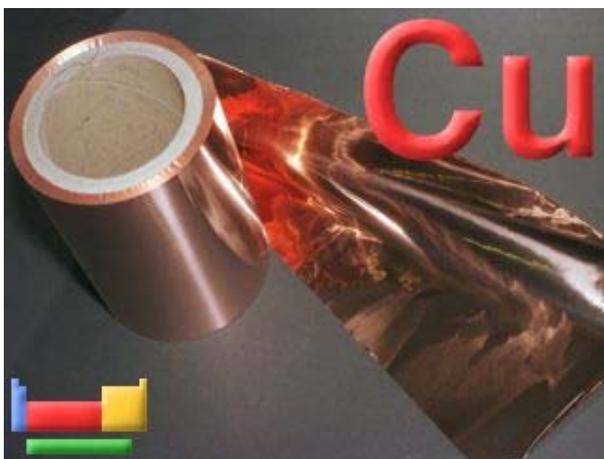


Комплексы ртути:



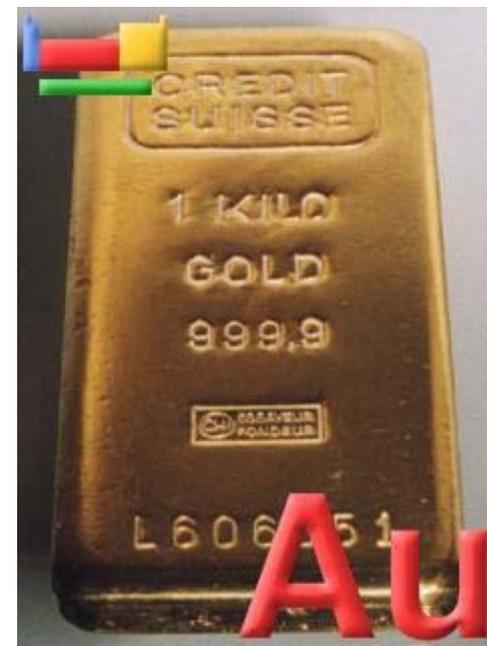
Медь, серебро, золото

Свойства простых веществ			
	Cu	Ag	Au
Температура плавления, °C	1083	962	1065
Температура кипения, °C	2567	2212	2807
Радиус атома, пм (10^{-12} м)	128	144	144
Радиус иона Э^{1+} , пм	96*	113	137**



*Радиус Cu^{2+} 72 пм

**Радиус Au^{3+} 91 пм



Медь (1)

Высокотемпературные оксидные сверхпроводники на основе меди (+3):



Безводный хлорид CuCl_2 является удобным источником сухого хлора (500°C):



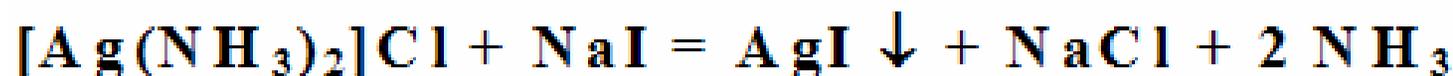
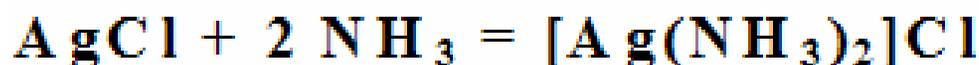
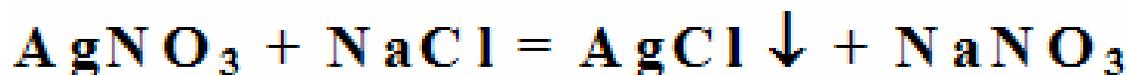
Иодид меди +2 распадается в момент образования:



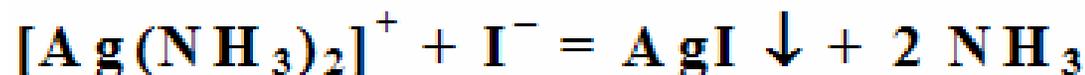
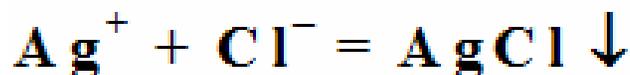
Комплексообразование (1)



Реакции:



Сокращенные ионные уравнения:



Осадок выпадает, если (произведение концентраций ионов) > ПР:

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,6 * 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (0,1/2) * (0,1/2) > 1,6 * 10^{-10}$$

В растворе $[\text{Ag}^+] = 1,26 * 10^{-5}$ моль/л

Комплексообразование (2)



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

Критерий растворения осадка

$$[\text{Ag}^+] < \sqrt{1,6 * 10^{-10}} = 1,26 * 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

При $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 1 \text{ моль/л}$

$$X * (2X)^2 = 6,8 * 10^{-8};$$

$$X = 4,1 * 10^{-3} \text{ т.е. } [\text{Ag}^+] = 4,1 * 10^{-3} > 1,26 * 10^{-5}$$

Осадок не может раствориться

В 5М растворе аммиака:

$$X * 25 = 6,8 * 10^{-8}; \quad X = 2,7 * 10^{-9} \text{ моль/л, т.е. } < 1,26 * 10^{-5}$$

Осадок AgCl растворяется

Комплексообразование (3)

При добавлении иодида:

$$P(\text{AgI}) = 1,5 * 10^{-16} \text{ и из него } [\text{Ag}^+] = 1,2 * 10^{-8} ;$$

при $[\text{I}^-] = 0,1$ получим

$$[\text{Ag}^+] * 0,1 = 1,5 * 10^{-16} ; \text{ тогда } [\text{Ag}^+] = 1,5 * 10^{-15} (< 2,7 * 10^{-9})$$

осадок AgI выпадает из раствора аммиачного комплекса



Комплексообразование (4)

CO, CN⁻ > NO₂⁻ > NH₃ > NSC⁻ > OH₂ > OH⁻ > F⁻ > SCN⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻

лиганды сильного поля

лиганды слабого поля

σ-Доноры

σ-Доноры, слабые π-доноры

σ, π-Доноры, слабые π-акцепторы

σ-Доноры, π-акцепторы

π-Доноры, π-акцепторы

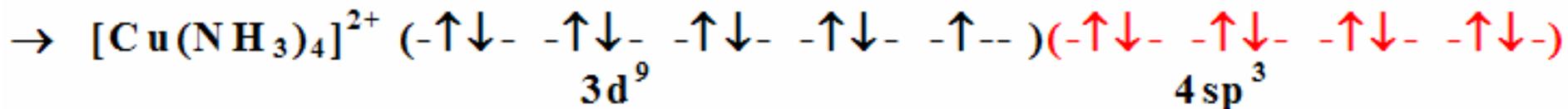
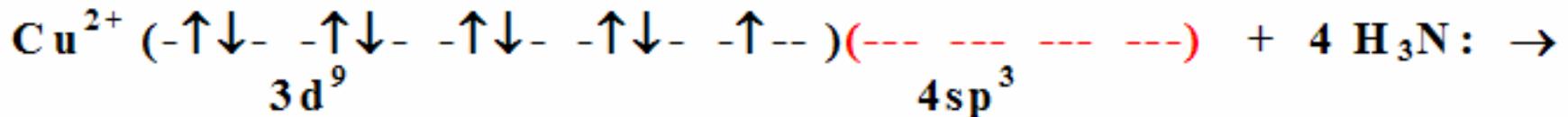
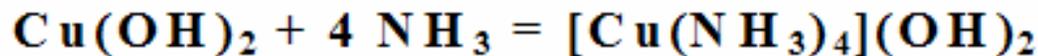
NH₃, NR₃, NSC⁻

F⁻, OH⁻, H₂O, ROH, R₂O

Cl⁻, Br⁻, I⁻, SH⁻, SCN⁻

CN⁻, CO, NO, PR₃, NO₂⁻

C₆H₆, C₂H₄



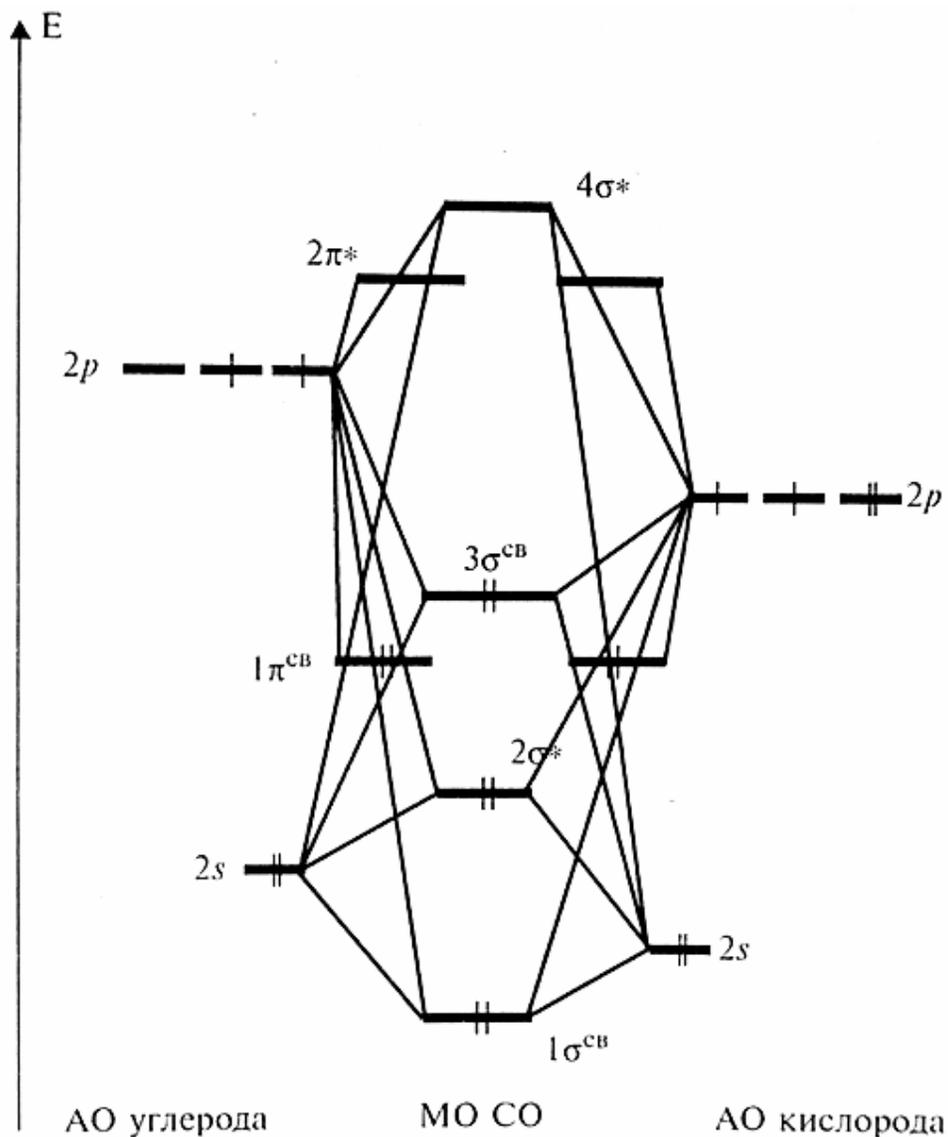
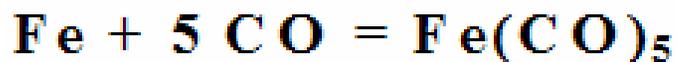
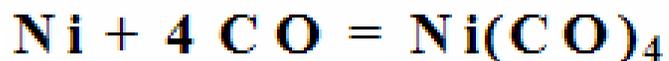
Комплексообразование (5)

Особенно прочные комплексы дают:

Моноксид углерода CO:

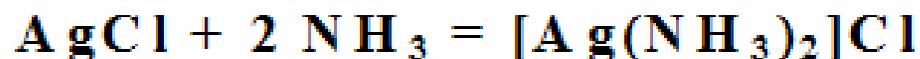


Цианид-ион CN^- :



Энергетическая диаграмма МО оксида углерода(II)

Комплексы серебра и золота



$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 7 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10} \rightarrow [\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-5}$$



$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 1 \cdot 10^{-14}$$



$$K_{\text{нест.}}([\text{AuCl}_4]^-) = 7 \cdot 10^{-22}$$



$$K_{\text{нест.}}([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 1 \cdot 10^{-38}$$

Токсические свойства Zn, Cd, Hg

	ZnO	CdO	Hg	HgCl ₂	HgR ₂
Температура кипения, °С	1800(возг)	900(разл)	357	304	
ПДК (8 часов в сутки), мг/м ³	0,5	0,03	0,005	0,1	0,01
Раздражение глаз и носа, мг/м ³		20			
Смертельно за 1 – 3 часа, мг/м ³	500*	50**	3***	35 мг/кг	****

*"Литейная лихорадка", не смертельна.

** Смертельная доза для взрослого – от 30 мг растворимой соли кадмия.

*** Смертельно при вдыхании в течение 2-3 месяцев

**** Поражают центральную нервную систему; эмбриотоксины при хроническом действии в любой концентрации выше ПДК.

