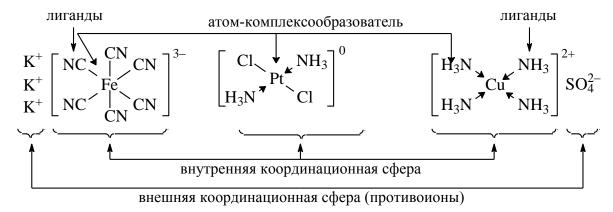
# КОМПЛЕКСНЫЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ

#### 9.1. Строение комплексных соединений

Согласно современным представлениям, в структуре большинства координационных соединений ОНЖОМ выделить центральный комплексообразователь, непосредственной В близости которого располагается некоторое число противоположно заряженных ионов или лигандами<sup>\*</sup> нейтральных молекул, называемых (рис. 9.1). центрального атома может выступать атом или ион практически любого химического элемента, однако чаще всего им является катион металла (Al3+,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и т. п.), неметалл в положительной степени окисления  $(B^{+3},$  $Si^{+4}$ ,  $P^{+5}$ ) или нейтральный атом переходного элемента (Fe, Cr, Mn). Типичными лигандами являются вода Н2О, аммиак NH3, монооксид углерода CO, гидроксид-ион OH, анионы галогенов  $(F, Cl, Br, \Gamma)$  и других кислот  $(CN^{-}, SCN^{-}, NO_{2}^{-}, S_{2}O_{3}^{2}$  и т. п.), а также различные органические соединения (табл. 9.1 и 9.2). Каждый лиганд имеет один или несколько координирующих атомов, в роли которых обычно выступают атомы азота, кислорода, серы и других неметаллов, непосредственно образующие координационные связи с центральным атомом.

Лиганды связаны с центральным атомом ковалентными связями и образуют его внутреннюю координационную сферу. Если сумма зарядов центрального атома и лигандов равна нулю, то координационное соединение представляет собой нейтральную молекулу. В других случаях образуется комплексный ион, заряд которого компенсируется одним или несколькими противоионами, образующими внешнюю координационную сферу центрального атома.



**Рис. 9.1.** Строение координационных соединений (слева направо): калия гексацианоферрат(III), диамминодихлороплатина(II), тетраамминмеди(II) сульфат.

При записи формул комплексных соединений внутреннюю координационную сферу принято заключать в квадратные скобки. Например,

.

<sup>\*</sup> От лат. *ligare* — связывать. Ранее лиганды иногда называли *аддендами* (от лат. *addendum* — добавляемый).

в соединении платины(II) состава  $PtCl_2 \cdot 2NH_3$  (рис. 9.1, в центре) оба атома хлора и обе молекулы аммиака связаны с центральным атомом прочными ковалентными связями, что можно записать как  $[PtCl_2(NH_3)_2]$ .

Полученная формула соответствует нейтральной молекуле, поэтому внешняя координационная сфера в данном комплексе отсутствует. Напротив, соединении  $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ (рис. 9.1, справа) непосредственно связаны четыре молекулы  $NH_3$ , тогда как анион  $SO_4^{2-}$ выступает роли противоиона. Следовательно, формулу производного меди(II) можно записать как [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>. Наконец, в соединении Fe(CN)<sub>3</sub> · 3KCN (рис.9.1, слева) катион железа(III) и шесть лигандов  $CN^-$  образуют комплексный анион  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , а внешнюю координационную сферу составляют три катиона  $K^+$ , поэтому структура данного комплекса выражается формулой  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Реакции, в результате которых образуются координационные соединения или ионы, называются *реакциями комплексообразования*. Так, взаимодействие сульфата меди(II) с избытком аммиака приводит к получению соответствующего комплекса:

$$CuSO_4 + 4NH_3 \Longrightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 \tag{9.1}$$

или в ионной форме

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \implies [Cu(NH_3)_4]^{2+}.$$
 (9.2)

Координационные взаимодействия между центральным определяются ИХ электронными структурами преимущественно ковалентный характер. Формально можно считать, что образование таких связей происходит по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленных электронных пар лигандов и вакантных электронных атома. Общее  $\sigma$ -связей, орбиталей центрального число *центральным атомом* со всеми окружающими его лигандами, называется **координационным числом** (КЧ) данного атома, а число образуемых одним лигандом с центральным атомом — дентатностью данного лиганда. Так, катион  $Fe^{3+}$  на рис. 9.1 образует шесть  $\sigma$ -связей с группами CN, поэтому координационное число железа в соединении  $K_3[Fe(CN)_6]$  равно 6. В то же время каждый лиганд  $CN^-$  образует одну  $\sigma$ -связь с центральным атомом, поэтому дентатность цианид-иона равна единице. Лиганды такого типа называются монодентатными. К монодентатным лигандам относятся также молекулы NH<sub>3</sub> и ионы Cl<sup>-</sup>, способные предоставить по одной неподеленной электронной паре для образования донорно-акцептороной связи с центральным атомом. Соответственно, координационные числа ионов-комплексообразователей  $Pt^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ соединениях  $[PtCl_2(NH_3)_2]$  и  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  равны 4 (рис. 9.1).

Лиганды, содержащие несколько *координирующих атомов* — электродонорных центров (N, O, S и др.), и способные образовывать более одной ковалентной связи с центральным атомом, называются *полидентатными*. Наиболее распространены *бидентатные* (образующие две координационные связи) лиганды, к которым относятся диамины, диолы,

Таблица 9.1. Важнейшие неорганические монодентатные лиганды.

Формула	Название	Формула	Название
F	фторо	NH <sub>2</sub>	амидо
Cl <sup>-</sup>	хлоро	ONO <sup>-</sup>	нитрито
Br <sup>-</sup>	бромо	$S_2O_3^{2-}$	тиосульфато
Γ	иодо	$O^{2-}$	оксо (бидентатный)
CN <sup>-</sup>	циано	$H_2O$	аква
SCN <sup>-</sup>	тиоцианато	NH <sub>3</sub>	аммин
$\mathrm{H}^-$	гидро	СО	карбонил
OH <sup>-</sup>	гидроксо	NO	нитрозил

# Таблица 9.2. Некоторые органические моно- и полидентатные лиганды.

Формула	Название	Обозначен	Дентат-
		ие	ность
$C_5H_5N$	пиридин	рy	1
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	этилендиамин	en	2
	(1,2-этандиамин)		
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	коламино	col или ea	2
	(2-аминоэтанолато)		
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	глицинато	gly	2
	(аминоацетато)		
OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	этиленгликолато	eg	2
	(1,2-этандиоло)		
-OOC-COO-	оксалато	ox	2
HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	диэтилентриамин	dien	3
(¬OOCCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)COO¬	цитрато	cit	3
$N(CH_2CH_2NH_2)_3$	трис(2-аминоэтил)амин	tren	4
$N(CH_2CH_2O^-)_3$	триэтаноламинато	atr	4
(TOOCCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> COOT) <sub>2</sub>	этилендиамин-	edta	6
	тетраацетато		

Полидентатные лиганды, образующие несколько координационных связей с одним и тем же центральным атомом, называются *хелатными* Структуры некоторых хелатных комплексов с бидентатными лигандами приведены на рис. 9.2.

$$\begin{bmatrix} H_{2}C - CH_{2} \\ H_{2}N & NH_{2} \\ H_{2}N & NH_{2} \\ H_{2}C - CH_{2} \end{bmatrix}^{2+} \begin{bmatrix} H_{2}C - C' \\ H_{2}N & O \\ Cu \\ O & NH_{2} \\ C - CH_{2} \end{bmatrix}^{0} \begin{bmatrix} C - C' \\ Cu \\ O & O \\ Cu \\ C - CH_{2} \end{bmatrix}^{2-}$$

**Рис. 9.2.** Слева направо: строение хелатных комплексов меди(II) с этилендиамином, глицином и щавелевой кислотой.\*

#### 9.2. Класссификация комплексных соединений

В основу классификации координационных соединений могут быть положены как структура комплекса в целом (число комплексных ионов, заряд и пространственная конфигурация внутренней сферы и т. п.), так и различные характеристики его составных частей (координационное число и степень окисления центрального атома, химическая природа и дентатность лигандов и др.).

По знаку заряда внутренней сферы все координационные соединения можно разделить на четыре группы.

**Катионные комплексы**, содержащие комплексные катионы, например,  $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ ,  $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$  и  $[Ni(en)_3]Cl_3$  ( $en=NH_2CH_2CH_2NH_2$ ). Лигандами в подобных соединениях часто являются молекулы  $NH_3$ ,  $H_2O$ , аминов и органических соединений.

**Нейтральные комплексы**, в которых сумма электрических зарядов центрального атома и лигандов равна нулю, например,  $[PtCl_2(NH_3)_2]^0$  и  $[Fe(CO)_5]^0$ . В соединениях данной группы внешняя координационная сфера отсутствует.

**Анионные комплексы**, в состав которых входят комплексные анионы, например,  $K_2[HgI_4]$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $Na_3[Cr(OH)_6]$ . В роли лигандов в таких соединениях обычно выступают анионы кислот и гидроксид-ионы.

Соединения *смешанного типа*, содержащие одновременно и комплексные катионы, и комплексные анионы, например,  $[Cu(NH_3)_4]_2[Fe(CN)_6]$ .

...

<sup>\*</sup> От греч. *khele* — клешня.

<sup>\*</sup> Согласно традиции, стрелками обозначены "дополнительные" ковалентные связи, формально образованные по донорно-акцепторному механизму. Характер ковалентной связи не зависит от способа ее образования и определяется только природой взаимодействующих атомов и окружающих их частиц. Так, все четыре связи Cu—O в комплексном ионе  $\left[Cu(C_2O_4)_2\right]^{2^-}$  являются равноценными.

По химической природе лигандов выделяют следующие наиболее важные типы координационных соединений и ионов.

Aквакомплексы, в которых лигандами являются молекулы воды, например,  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ,  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  и  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ .

**Аммиакаты**, в состав которых входят молекулы  $NH_3$ , например,  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  и  $[Ni(NH_3)_6]^{3+}$ .

**Карбонилы** переходных металлов и некоторых неметаллов — нейтральные комплексы, состоящие из одного или нескольких атомов-комплексообразователей в нулевой степени окисления и молекул монооксида углерода, например,  $[Ni(CO)_4]^0$ ,  $[Fe(CO)_5]^0$ ,  $[Cr(CO)_6]^0$ ,  $[Co_2(CO)_8]^0$  и др.

**Ацидокомплексы**, в которых лигандами являются анионы различных кислот, например,  $[PtCl_4]^{2-}$ ,  $[AlF_6]^{3-}$  и  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

*Гидроксокомплексы*, с гидроксид-ионами в качестве лигандов, например,  $[Al(OH)_{4]}^{-}$ ,  $[Zn(OH)_{4]}^{2-}$ и  $[Cr(OH)_{6]}^{3-}$ .

**Хелатные**, или **циклические** комплексы (ранее называвшиеся также **внутрикомплексными соединениями**), содержащие один или несколько хелатных лигандов. Эти соединения отличаются большим разнообразием и играют исключительно важную роль в биологических системах.

## 9.3. Равновесия в растворах комплексных соединений

Поведение координационных соединений в растворах определяется природой химических связей между центральным атомом, лигандами и противоионами. Поскольку взаимодействие между внешней и внутренней координационными сферами носит чисто ионный характер, то при растворении в воде или других ионизирующих растворителях координационные соединения подвергаются полной диссоциации на внутреннюю и внешнюю сферы (первичная диссоциация), например:

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$
 (9.3)

Диссоциация внутренней сферы (вторичная диссоциация) — процесс обратимый:

$$[Fe(CN)_{6}]^{3-} \leftrightarrows Fe^{3+} + 6CN^{-}$$

$$[PtCl_{4}(NH_{3})_{4}]^{0} \leftrightarrows Pt^{4+} + 4Cl^{-} + 2NH_{3}$$
(9.4)

Концентрации "свободных" (гидратированных) ионовкомплексообразователей в растворах координационных соединений обычно очень малы, а основная часть этих ионов остается прочно связанной с лигандами.

Обратимая диссоциация внутренней сферы координационного соединения может быть количественно охарактеризована соответствующей константой равновесия, называемой *константой нестойкости* ( $K_{\text{нест}}$ ). Например, для гексацианоферрат(III)-иона, диссоциирующего по схеме (9.4), выражение для  $K_{\text{нест}}$  будет иметь следующий вид:

$$K_{\text{HeCT}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^{-}]^{6}}{[[\text{Fe}(\text{CN})_{6}]^{3-}]}$$
(9.5)

Зная величину константы нестойкости и исходную концентрацию комплексного соединения в растворе, можно рассчитать равновесные

концентрации продуктов его диссоциации (свободного иона-комплексообразователя и лигандов). В качестве примера определим концентрацию ионов  $Fe^{3+}$  в 0,01 M растворе  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Поскольку по внешней сфере данное соединение является сильным электролитом, то концентрация комплексных ионов  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  в этом растворе также составит 0,01 M. Пусть диссоциации подвергнется x моль/л ионов  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , тогда:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \leftrightarrows Fe^{3+} + 6CN^{-}$$

$$c_{\text{исх}}, \text{ моль/л} \qquad 0,01 \qquad 0 \qquad 0$$

$$\Delta c, \text{ моль/л} \qquad -x \qquad +x \qquad +6x$$

$$c_{\text{равн}}, \text{ моль/л} \qquad 0,01-x \qquad x \qquad 6x$$

Подставляя равновесные концентрации ионов  $Fe^{3+}$ ,  $CN^-$  и  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  в выражение (9.5), получаем:

$$K_{\text{HeCT}} = \frac{x \cdot (6x)^6}{0.010 - x}$$

Значение  $K_{\text{нест}}$  комплексного иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  равно  $1.0 \times 10^{-42}$ . Поскольку эта величина очень мала, то диссоциации подвергнется лишь незначительное количество ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , поэтому  $0.010 - x \approx 0.010$ . Тогда

$$1.0 \times 10^{-42} \approx \frac{x \cdot (6x)^6}{0.010}$$
,

откуда  $x \approx 1,1 \times 10^{-7}$  моль/л. Следовательно, степень диссоциации комплексного иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в его 0,01 M растворе составит лишь  $1,1 \times 10^{-7}/0,01 =$ 

$$1.1 \times 10^{-5} = 0.0011\%$$
.

Помимо исходной концентрации комплексного соединения, равновесная концентрация иона-комплексообразователя в растворе определяется многими факторами, в том числе температурой, рН и ионной силой раствора, а также присутствием избытка свободных ионов или молекул лиганда. В соответствии с принципом Ле-Шателье, увеличение концентрации лиганда вызывает смещение равновесия в сторону образования комплекса и снижение концентрации свободного иона-комплексообразователя. Например, прибавление 0,01 моль KCN к 1 л раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$  из предыдущего примера приведет к возрастанию концентрации ионов  $CN^-$  до  $\approx 0,01$  М и резкому изменению концентрации ионов  $Fe^{3+}$ :

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \leftrightarrows Fe^{3+} + 6CN^{-}$$
 $c_{\text{исх}}$ , моль/л  $0$ ,01  $0$  0,01  $\Delta c$ , моль/л  $-x$   $+x$   $+6x$   $c_{\text{равн}}$ , моль/л  $0$ ,01  $-x$   $x$  0,01  $+6x$ 

Поскольку x << 0.01, то  $0.01 - x \approx 0.01$  и  $0.01 + 6x \approx 0.01$ . Подставляя полученные значения в уравнение (10.6), находим

$$1.0 \times 10^{-42} \approx \frac{x \cdot 0.010^6}{0.010}$$

откуда  $x \approx 1.0 \times 10^{-32}$  моль/л.

Таким образом, в присутствии даже относительно небольшого избытка лиганда равновесная концентрация иона-комплексообразователя

уменьшается более чем в  $10^{25}$  раз, что соответствует содержанию менее одного иона Fe<sup>3+</sup> в 1 л раствора. При столь низких концентрациях свободные ионы-комплексообразователи не могут быть обнаружены какими-либо обладают аналитическими методами И не заметной биологической активностью, что широко используется в медицине при отравлениях тяжелыми металлами. Введение в организм значительных количеств (полиаминов, ЭДТА и др.) способствует малотоксичных лигандов металлов в прочные комплексы ионов тяжелых связыванию последующему выведению из организма.

В реальных химических и биологических системах обычно приходится иметь дело не с диссоциацией координационных соединений определенного состава, а с обратными процессами, т. е. с образованием комплексов из свободных ионов и молекул, присутствующих в исходном растворе. В этом случае удобнее пользоваться не константами нестойкости, а обратными величинами, называемыми константами устойчивости комплексов и обозначаемыми символом  $K_{vcm}$ :

$$K_{\rm ycr} = \frac{1}{K_{\rm max}} \tag{9.6}$$

Например, для процесса комплексообразования при взаимодействии катионов серебра(I) с молекулами аммиака по уравнению

$$Ag^{+} + 2NH_{3} \leftrightarrows [Ag(NH_{3})_{2}]^{+}$$
(9.7)

выражение для константы устойчивости будет иметь следующий вид:

$$K_{\text{ycr}} = \frac{\left[ [Ag(NH_3)_2]^+ \right]}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}$$
 (9.8)

Величина  $K_{ycm}$  комплекса может служить мерой его термодинамической устойчивости: чем выше  $K_{ycm}$ , тем более прочным является комплекс. Константы устойчивости могут использоваться вместо  $K_{\text{нест}}$  для расчета концентраций ионов-комплексообразователей.

### 10. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

#### 10.1. Равновесие газ – раствор.

Растворимость газов в воде определяется многими факторами. Высокую растворимость имеют газы с полярными молекулами, диссоциирующие в водном растворе на ионы (например, галогеноводороды) или химически взаимодействующие с водой (например, аммиак).

Для живых организмов наиболее важна растворимость трех газов:

- диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), конечного продукта метаболизма органических веществ;
  - кислорода (O<sub>2</sub>), главного окислителя в метаболических процессах;
  - азота  $(N_2)$ , основного компонента воздуха, которым мы дышим.

Растворение газа в жидкости обычно сопровождается выделением тепла, поэтому растворимость газов, как правило, уменьшается при повышении температуры.

Если растворяемое вещество является газом, а растворитель — жидкостью или твердым веществом, то образование раствора сопровождается значительным сокращением объема системы. В соответствии с этим растворимость газов в жидкостях и твердых веществах всегда возрастает по мере увеличения давления.

**У. Генри** установил, что при постоянной температуре растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его парциальному давлению  $^{l}$  над раствором:

$$s = K_{\rm H}p,\tag{10.1}$$

где s — массовая концентрация газа в насыщенном растворе; p — парциальное давление газа;  $K_{\rm H}$  — константа Генри, численное значение которой определяется природой газа и растворителя, а также температурой раствора.

Соотношение (10.1), известное как *закон Генри*, соблюдается относительно точно лишь для разбавленных растворов, при небольших парциальных давлениях газов (не более  $10^4$ – $10^5$  Па) и в отсутствие химического взаимодействия между молекулами газа и растворителя — иными словами, оно полностью справедливо лишь для идеальных газов и идеальных растворов. Поведение реальных газов при высоких давлениях заметно отличается от идеального, причем с ростом давления отклонения от закона Генри увеличиваются.

Растворимость газов в не слишком разбавленных растворах электролитов всегда меньше, чем в чистом растворителе. В частности, растворимость основных компонентов воздуха в плазме крови уменьшается на 2,5–3% по сравнению с чистой водой.

В 1859 г. русский физиолог И. М. Сеченов установил взаимосвязь между растворимостью газа в воде  $s_0$  и его растворимостью в растворе электролита s с концентрацией растворенного вещества c, получившую название s сакона s Сеченова:

$$s = s_0 e^{-kc}, \tag{10.2}$$

где e — основание натуральных логарифмов; k — константа Сеченова, значение которой зависит от природы газа, электролита и температуры.

Законы Генри и Сеченова лежат в основе процессов газообмена между организмом человека и окружающей средой. Так, закон Генри объясняет причины возникновения декомпрессионных заболеваний (кессонной болезни) у водолазов, летчиков и представителей других профессий, которые по роду своей деятельности должны быстро переходить из среды с повышенным атмосферным давлением в среду с более низким.

Растворимость газов (в частности, кислорода и диоксида углерода) в жидких средах организма может существенно изменяться и при постоянном

-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> См. стр. 69.

атмосферном давлении. В соответствии с законом Сеченова, такой эффект наблюдается в результате значительного отклонения от нормы общей концентрации электролитов, белков и других растворенных веществ в крови и тканях, вызванного протеканием различных патологических процесов, обезвоживанием организма или потерей солей при активном применении мочегонных препаратов.

## 10.2 Равновесие малорастворимый электролит – раствор

Раствор сильного малорастворимого электролита, находящийся при определенных условиях в термодинамическом равновесии с твердым электролитом, является насыщенным относительно этого электролита.

К малорастворимым веществам обычно относят те, концентрации которых в насыщенном растворе не превышают 0,01–0,02 моль/л.

Если концентрация в растворе малорастворимого электролита мала, то степень его диссоциации обычно близка к 100%, поэтому можно считать, что в равновесии с твердым веществом находятся только сольватированные продукты его диссоциации. В таком случае гетерогенное равновесие между осадком и насыщенным водным раствором электролита  $A_n B_m$  может быть представлено следующей схемой:

$$A_n B_m(\kappa) + mA^{m+}(aq) + mB^{n-}(aq)$$
 (10.3)

Константа равновесия для уравнения (10.1) будет равна отношению концентраций ионов  $A^{m+}$  и  $B^{n-}$  в насыщенном растворе к концентрации электролита  $A_n B_m$  в твердой фазе:

$$K = \frac{[A^{m+}(aq)]^n \cdot [B^{n-}(aq)]^m}{[A_n B_m(\kappa)]}$$
(10.4)

Поскольку твердая фаза представляет собой индивидуальное вещество  $A_nB_m$ , то его концентрация является постоянной величиной. Тогда произведение K и  $[A_nB_m(\kappa)]$  в выражении (10.4) также представляет собой константу, называемую *произведением растворимости* (или *константой произведения растворимости*) электролита  $A_nB_m$  и обозначаемую  $K_{\Pi P}$  (а также  $K_s$  или  $\Pi P$ ).

$$K_{\text{HP}} = \left[\mathbf{A}^{m+}(\mathbf{aq})\right]^n \cdot \left[\mathbf{B}^{n-}(\mathbf{aq})\right]^m \tag{10.5}$$

Таким образом, в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов является постоянной величиной, которая не зависит от массы осадка и определяется только природой электролита и внешними условиями (температурой раствора и др.).

Зная растворимость электролита при определенной температуре, можно рассчитать величину его  $K_{\Pi P}$ .

На практике обычно приходится решать обратную задачу — по известному значению  $K_{\Pi P}$  малорастворимого электролита находить его растворимость или равновесные концентрации ионов в его насыщенном растворе

Для бинарного электролита AB  $\mathbf{s} = \mathbf{M} \cdot \sqrt{\mathbf{K}_{\Pi P}}$  г/л.

В присутствии одноименных ионов растворимость малорастворимых электролитов снижается. Это вызвано тем, что избыток одного из продуктов диссоциации электролита приводит к сдвигу соответствующего гетерогенного равновесия в сторону образования осадка. Например, если к насыщенному раствору фторида кальция прибавить некоторое количество фторида натрия, то в результате диссоциации последнего по схеме

$$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$$

в растворе возрастет концентрация ионов  $F^-$ . В соответствии с принципом Ле-Шателье, положение равновесия (10.4) сместится влево, что приведет уменьшению концентрации ионов  $Ca^{2+}$  и увеличению массы твердого  $CaF_2$ . Выпадение осадка будет продолжаться до тех пор, пока произведение концентраций  $[Ca^{2+}][F^-]^2$  не станет численно равным величине  $K_{\Pi P}(CaF_2)$ .

Важной практической задачей является определение возможности выпадения, растворения или изменения состава осадка малорастворимого электролита в результате химических реакций, а также при сливании растворов химически не взаимодействующих веществ, изменении внешних условий и т. д.

Если произведение концентраций ионов  $\Pi_c = c^n(A^{m+})c^m(B^{n-})$  в растворе превысит величину  $K_{\Pi P}(A_n B_m)$ , то данный раствор будет являться пересыщенным относительно электролита  $A_n B_m$ , и некоторое количество последнего выпадет в осадок.

Если  $\Pi_c < K_{\Pi P}$ , то раствор будет ненасыщенным, и осадок не образуется (либо произойдет растворение уже существующего осадка).

Наконец, при  $\Pi_c = K_{\Pi P}$  система будет находиться в равновесии.

Произведение растворимости малорастворимого электролита является константой соответствующего гетерогенного равновесия и может быть вычислено с использованием термодинамических данных. Значения стандартной энергии Гиббса ( $\Delta_r G^0$ ) и константы равновесия (K) для любого процесса связаны соотношением  $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$ . Подставляя  $K_{\Pi P}$  вместо K, находим  $\ln K_{\Pi P} = -\Delta_r G^0/(RT)$ , откуда

$$K_{\Pi P} = e^{-\frac{\Delta_{\rm r} G^{\circ}}{RT}},\tag{10.5}$$

В жидких средах человеческого организма содержатся значительные количества ионов, способных образовывать малорастворимые соединения при взаимодействии друг с другом. Произведения концентраций некоторых катионов (преимущественно  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) и анионов ( $\text{PO}_4^{\ 3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{\ 2-}$ ,  $\text{CO}_3^{\ 2-}$ , уратов и др.) часто близки к величинам  $K_{\Pi P}$  соответствующих солей или даже несколько превышают их, однако в норме это не приводит к образованию осадков. Высокое содержание белков в плазме крови и других биологических жидкостях препятствует формированию крупных кристаллов малорастворимых соединений и способствует удержанию мелких агрегатов в коллоидно-дисперсном состоянии (см. раздел 12). Данное явление получило название *коллоидной защиты*.

Нарушения ионного или белкового баланса может привести к выпадению компактных осадков малорастворимых электролитов и развитию

различных патологических процессов (мочекаменная болезнь, тромбоз, минерализации тканей и т. п.). Профилактика и лечение подобных явлений основаны на связывании и выведении из организма избытка одного или нескольких ионов, входящих в состав осадка. Так, растворение оксалатных камней (состоящих преимущественно из  $CaC_2O_4$ ) в ряде случаев может быть достигнуто правильным подбором диеты с пониженным содержанием щавелевой кислоты и других веществ, способствующих накоплению ионов  $C_2O_4^{2-}$  в организме.

С другой стороны, препараты лимонной кислоты и ее производных способствуют выведению из организма ионов  $Ca^{2+}$ , что также препятствует образованию малорастворимых солей этого элемента. Наконец, простое увеличение объема поступающей в организм жидкости (до 2-2,5 л в сутки) способствует растворению практически любых нежелательных минеральных образований в различных отделах выделительной системы.