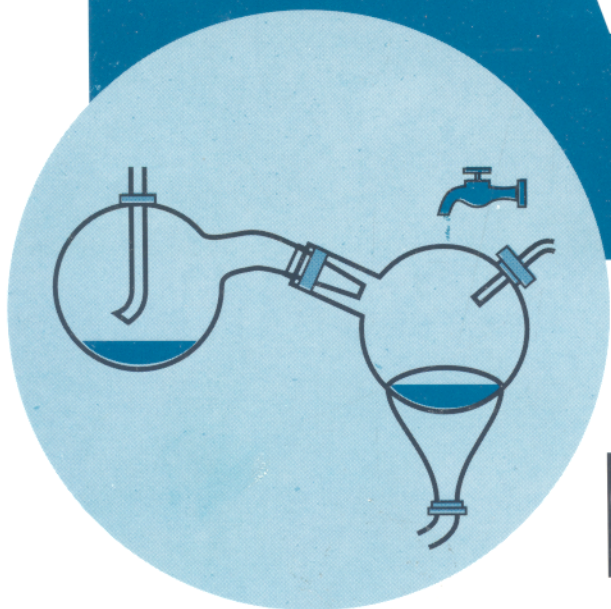


HOÀNG NHÂM



HÓA HỌC VÔ CƠ

TẬP BA



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

978.818.8
19.818.8

HOÀNG NHÂM

HÓA HỌC VÔ CƠ

Tập ba

CÁC NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP

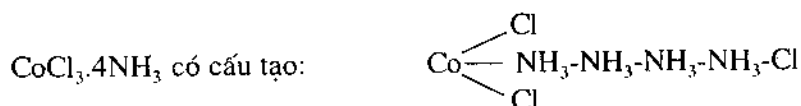
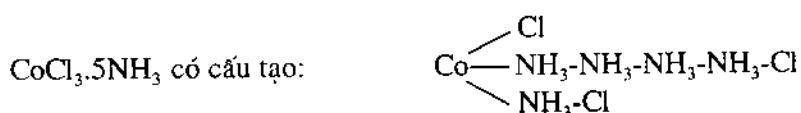
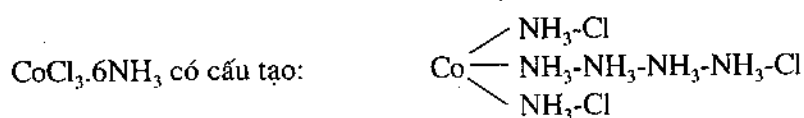
(Tái bản lần thứ tư)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Thuyết mạch

Vào những năm 60 của thế kỉ XIX, trong hóa học khái niệm hóa trị đã hình thành rõ nét, mỗi nguyên tố có một hóa trị cố định và người ta đã biết các hợp chất hữu cơ có cấu tạo mạch gồm những nguyên tử cacbon. Ví dụ như phân tử hexan có cấu tạo mạch $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ gồm 6 nguyên tử C, trong đó nhóm methyl CH_3 có hóa trị một và nhóm metylen $-\text{CH}_2-$ có hóa trị hai.

Vận dụng những thành tựu đó, năm 1884 Blomstran (W. Blomstrand) và Jorgenxen (Jorgensen) đưa ra thuyết mạch về cấu tạo các amoniacat của coban. Các ông cho rằng trong NH_4Cl với cấu tạo $\text{H}-\text{NH}_3-\text{Cl}$, nhóm $-\text{NH}_3-$ có hóa trị hai cho nên:



Khi tác dụng với dung dịch AgNO_3 , ba nguyên tử Cl trong muối thứ nhất đều tạo kết tủa AgCl vì chúng ở cách xa nguyên tử Co, một nguyên tử Cl trong muối thứ hai và hai nguyên tử Cl trong muối thứ ba không tạo kết tủa vì chúng ở sát ngay nguyên tử Co.

Tuy nhiên, thuyết mạch không giải thích được tại sao trong các amoniacat của kim loại chỉ có 6 phân tử NH_3 mà không có 8 hay 10 và tại sao phân tử NH_3 lại trở về mặt hóa học. (Cần chú ý rằng thuyết mạch ra đời và được phát triển gần như đồng thời với thuyết điện li của Arêniut).

Thuyết phối trí

Đang nghiên cứu trong lĩnh vực hóa lập thể của những hợp chất hữu cơ chứa nitơ, nhà hóa học Thụy Sĩ Vecne (A. Werner, 1866-1919, giải thưởng Noben về hóa học năm 1913) đã chuyển hướng nghiên cứu sang các amoniacat của kim loại, một lãnh vực rất hấp dẫn lúc bấy giờ. Đứng trước những khó khăn mà các nhà hóa học vô cơ gặp phải trong việc giải thích cấu tạo của các amoniacat kim loại, Vecne nhận thấy không thể áp đặt những ý tưởng đã có trong hóa học hữu cơ vào những amoniacat. Làm nhiều thí nghiệm với amoniacat của Co, Cr và Pt, ông nhận thấy ý tưởng về một hóa trị cố định không thể áp dụng được cho những kim loại này và vào đầu năm 1892, thuyết *phối trí* của Vecne đã ra đời trong một giấc mơ, lúc đó ông mới 26 tuổi. Thuyết phối trí bao gồm những điểm sau đây:

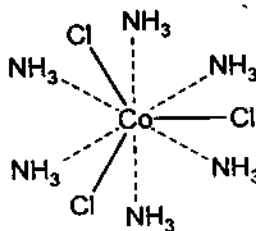
- Nguyên tử của nguyên tố có thể có hai loại hóa trị: hóa trị chính và hóa trị phụ. *Hóa trị chính* tương ứng với khái niệm *số oxi hóa* ngày nay và *hóa trị phụ* tương ứng với khái niệm *số phối trí* ngày nay.

- Nguyên tử tạo phức có xu hướng bão hòa các hóa trị chính và hóa trị phụ. Hóa trị chính chỉ được bão hòa bằng anion còn hóa trị phụ được bão hòa bằng anion và phân tử trung hòa.

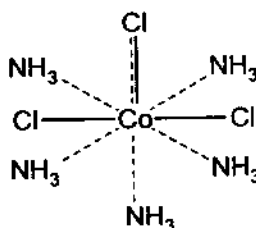
- Hóa trị phụ có phương xác định trong không gian.

Ba amoniacat của coban vừa xét trên đây được mô tả như sau theo thuyết phối trí.

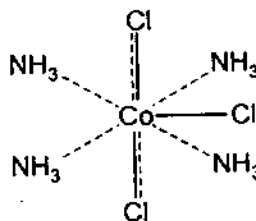
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ có cấu tạo:



$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ có cấu tạo:



$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ có cấu tạo:



Trong các công thức cấu tạo trên đây, vạch liền chỉ hóa trị chính và vạch rời chỉ hóa trị phụ, hóa trị chính của Co bằng 3 và hóa trị phụ bằng 6. Trong hợp chất thứ nhất, các nguyên tử Cl chỉ thỏa mãn hóa trị chính, còn các phân tử NH_3 thỏa mãn hóa trị phụ. Trong hợp chất thứ hai, một nguyên tử Cl vừa thỏa mãn hóa trị chính, vừa thỏa mãn hóa trị phụ. Nguyên tử Cl thỏa mãn hóa trị phụ này không tạo nên kết tủa AgCl khi hợp chất thứ hai tác dụng với dung dịch AgNO_3 . Tương tự như vậy hai nguyên tử Cl trong hợp chất thứ ba thỏa mãn cả hai hóa trị không tạo nên kết tủa AgCl . Trong cả ba hợp chất, các phân tử NH_3 đều thỏa mãn hóa trị phụ nên không bị trung hòa bởi axit mạnh cũng như không bị kiềm mạnh đẩy ra khỏi dung dịch.

Vào thời của Vecne, người ta chưa biết được bản chất của hóa trị chính và hóa trị phụ vì trong hóa học chưa có những phương pháp thực nghiệm và lí thuyết để nghiên cứu. Nhưng

Vecne đã đề ra phương pháp nghiên cứu và tổng hợp phức chất và phương pháp đó trong một số trường hợp cho phép ông dự đoán đúng số cực đại của phức chất được tạo nên trong những điều kiện xác định và những đặc điểm cơ bản về cấu tạo của chúng.

Công cụ chính mà Vecne dùng để lí giải cấu tạo của phức chất là việc nghiên cứu hiện tượng đồng phân. Vecne so sánh số đồng phân dự đoán với số đồng phân tổng hợp được của một phức chất có thành phần xác định và dựa vào đó để chứng minh những quan niệm đúng đắn của mình về cấu tạo của chúng. Thành tựu lớn đã đạt được của Vecne là sự phù hợp hoàn toàn giữa số đồng phân tổng hợp và số đồng phân dự đoán của phức chất có cấu hình bát diện. Tuy đây không phải là bằng chứng trực tiếp có thể xác minh cấu tạo của hợp chất, những dự đoán của Vecne dùng để khẳng định sự đúng đắn của thuyết phối trí là một tiến bộ lớn trong khi chưa có những phương pháp nghiên cứu hiện đại.

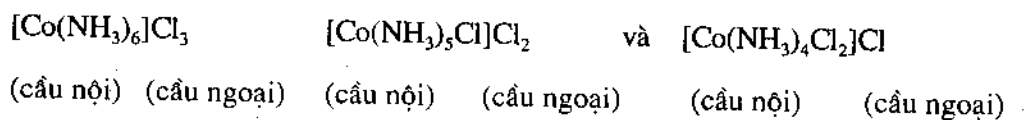
Thuyết phối trí của Vecne đã cho phép hệ thống hóa những hiểu biết về phức chất thời bấy giờ và định hướng cho việc tổng hợp phức chất mới. Thuyết phối trí cộng với hai mươi năm tìm tòi nghiên cứu không mệt mỏi và hoạt động giảng dạy của Vecne đã được đánh giá bằng giải thưởng Noben vào năm 1913 về hóa học. Thuyết phối trí và sự ra đời thuyết cặp electron của Liuyt về liên kết cộng hóa trị đã dẫn đến quan niệm về sau này về *liên kết phối trí* (liên kết cho-nhận).

CẤU TẠO CỦA PHỨC CHẤT

Trong công thức cấu tạo của *phức chất* (thường gọi là *hợp chất phối trí*) người ta phân ra cấu nội và cấu ngoại. *Cấu nội* hay còn gọi là *cấu phối trí* được viết trong dấu móc vuông, bao gồm chất tạo phức và các phối tử.

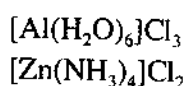
Chất tạo phức có thể là ion hay nguyên tử và thường được gọi chung là *nguyên tử trung tâm*. *Phối tử* hay *ligand* (từ chữ *ligare* tiếng La Tinh là buộc quanh) là ion ngược dấu hay phân tử trung hòa điện được phối trí xung quanh nguyên tử trung tâm. Điện tích của cấu nội là tổng điện tích của các ion ở trong cấu nội. Những ion nằm ngoài và ngược dấu với cấu nội tạo nên *cấu ngoại*.

Ví dụ như những amoniacat của coban vừa xét trên đây $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ và $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ có công thức cấu tạo là:



- Cấu nội của phức chất có thể là cation.

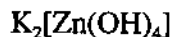
Ví dụ:





- Cấu nội của phức chất có thể là anion.

Ví dụ:



- Cấu nội của phức chất có thể là phân tử trung hòa điện, không phân li trong dung dịch.

Ví dụ:

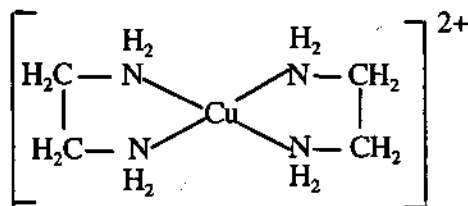
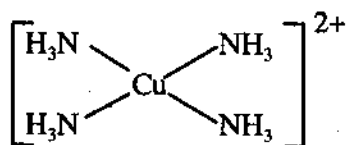


Qua những ví dụ trên đây, ta thấy nguyên tử trung tâm có thể là kim loại (Co, Al, Zn, Pt và Ni) hay không-kim loại (Si), có thể là ion (Co^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} ...) hay nguyên tử (Ni); phối tử có thể là anion (F^- , Cl^- , OH^-) hay phân tử (NH_3 , H_2O ...).

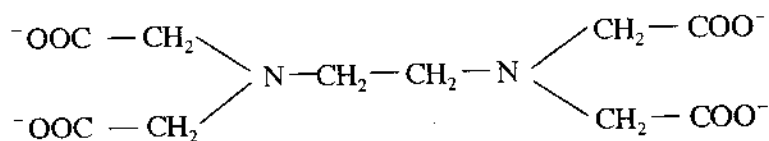
Phối tử

Những phối tử là anion thường gặp là F^- , Cl^- , I^- , OH^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ... Những phối tử là phân tử thường gặp là H_2O , NH_3 , CO , NO , pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), etylenđiamin ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$).

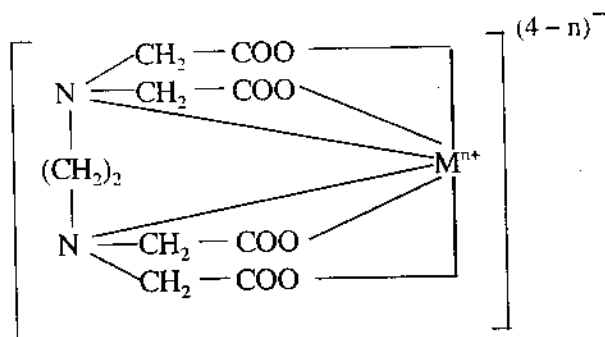
Dựa vào số nguyên tử mà phối tử có thể phối trí quanh nguyên tử trung tâm, người ta chia phối tử ra làm phối tử một càng và phối tử nhiều càng. Những anion F^- , Cl^- , OH^- , CN^- ... và những phân tử như H_2O , NH_3 ... là *phối tử một càng*. Anion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, phân tử etylenđiamin là *phối tử hai càng*. Ví dụ như ion phức của ion Cu^{2+} với amoniac và của ion Cu^{2+} với etylenđiamin có cấu tạo:



Anion của axit etylenđiamintetraaxetic (viết tắt là EDTA):



là phối tử sáu càng, nó có hai nguyên tử N và bốn nguyên tử O có thể phối trí quanh ion kim loại M^{n+} :



Chất *trilon B* dùng trong hóa học phân tích là muối dinatri của axit etylendiamentetraaxetic. Phức chất được tạo nên bởi phối tử nhiều càng với một ion kim loại được gọi là phức chất vòng càng hay *chelate* (từ chữ *chele* tiếng Hy Lạp là vòng).

Số phối trí

Số phối tử bao quanh chất tạo phức xác định *số phối trí của chất tạo phức*. Ví dụ như số phối trí của ion Co^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} trong các phức chất $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ và $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ bằng 6; số phối trí của Zn^{2+} , Pt^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} trong các phức chất $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ và $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ bằng 4; số phối trí của ion Cu^{2+} trong các ion phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ và $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ đều bằng 4 vì phối tử một càng tạo nên số phối trí bằng 1 và phối tử hai càng tạo nên số phối trí bằng 2 cho nguyên tử trung tâm; số phối trí của Ag^+ trong ion phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ bằng 2, số phối trí của Fe trong phức chất $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ bằng 5; số phối trí của kim loại hóa trị bốn M(IV) trong phức chất $\text{M}(\text{aca})_4$ (ở đây M là Ce, Zr, Hf, Th, U, Pu và aca là axetylaxeton) bằng 8... Tuy nhiên 4 và 6 là những số phối trí phổ biến nhất trong các phức chất, các số phối trí khác kém phổ biến hơn nhiều.

Một số chất tạo phức có số phối trí cố định trong tất cả các phức chất, ví dụ như Cr^{3+} và Pt^{4+} luôn luôn có số phối trí là 6. Nhưng tùy thuộc vào bản chất của phối tử và điều kiện tạo thành phức chất, đa số chất tạo phức có thể có số phối trí khác nhau, ví dụ như ion Ni^{2+} trong phức chất có thể có các số phối trí 4 và 6. Số phối trí 6 của nguyên tử trung tâm luôn luôn ứng với cấu hình bát diện của phức chất còn số phối trí 4, ứng với cấu hình tứ diện hoặc cấu hình hình vuông.

TÊN GỌI CỦA PHỨC CHẤT

Giống với hợp chất đơn giản, tên gọi của phức chất bao gồm tên của cation và tên của anion.

Tên gọi của ion phức gồm có: số phối tử và tên phối tử là anion, số phối tử và tên của phối tử là phân tử trung hòa, tên của nguyên tử trung tâm và số oxi hóa.

Số phối tử

Để chỉ số lượng phối tử một càng người ta dùng những tiếp đầu đi, tri, tetra, penta, hexa ... có nghĩa là 2, 3, 4, 5, 6 ...

Để chỉ số lượng phối tử nhiều càng người ta dùng những tiếp đầu bis, tris, tetrakis, pentakis, hexakis có nghĩa là 2, 3, 4, 5, 6 ...

Tên phối tử

- Nếu phối tử là anion, người ta lấy tên của anion và thêm đuôi o:

	NO_2^-	nitro	CO_3^{2-}	cacbonato
F^-	ONO^-	nitrito	OH^-	hidroxo
Cl^-	SO_3^{2-}	sunfito	CN^-	xiano
Br^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	tiosunfato	SCN^-	tioxianato
I^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	oxalato	NCS^-	isotioxianato

- Nếu phối tử là phân tử trung hòa, người ta lấy tên của phân tử đó:

C_2H_4 etylen, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ pyridin, CH_3NH_2 metylamin

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ etylendiamin, C_6H_6 benzen

- Một số phân tử trung hòa được đặt tên riêng:

H_2O aqua, NH_3 ammin, CO cacbonyl, NO nitrozyl.

Nguyên tử trung tâm và số oxi hóa

- Nếu nguyên tử trung tâm ở trong cation phức, người ta lấy tên của nguyên tử đó kèm theo số La Mã viết trong dấu ngoặc đơn để chỉ số oxi hóa khi cần.

- Nếu nguyên tử trung tâm ở trong anion phức, người ta lấy tên của nguyên tử đó thêm đuôi *at* và kèm theo số La Mã viết trong dấu ngoặc đơn để chỉ số oxi hóa, nếu phức chất là axit thì thay đuôi *at* bằng *ic*.

Ví dụ tên gọi của một số phức chất:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ hexaammin coban(III) clorua

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	hexaammincrom(III) clorua
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	cloropentaaquacoban(III) clorua
$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$	bisetylendiamin đồng(II) sunfat
$[\text{Co}(\text{aca})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	axetylaxetonatotetraaquacoban(II) clorua
$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	natri tetrahydroxozincat
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	kali hexaxianoferrat(II)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	kali hexaxianoferrat(III)
$\text{H}[\text{AuCl}_4]$	axit tetracloroauric(III)

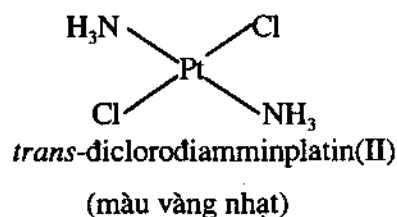
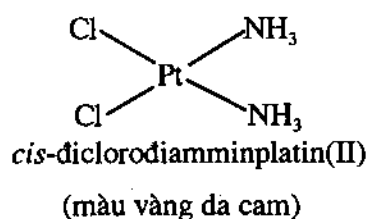
HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHÂN TRONG PHỨC CHẤT

Đồng phân như đã biết là sự tồn tại của những chất có cùng một thành phần nhưng khác nhau về cấu tạo phân tử nên có tính chất khác nhau. Phức chất cũng có những dạng đồng phân giống như hợp chất hữu cơ. Những kiểu đồng phân chính của phức chất là đồng phân hình học và đồng phân quang học. Ngoài ra còn có các kiểu đồng phân khác như đồng phân phối trí, đồng phân ion hóa và đồng phân liên kết.

Đồng phân hình học hay đồng phân cis-trans

Trong phức chất, các phối tử có thể chiếm những vị trí khác nhau đối với nguyên tử trung tâm. Khi phức chất có các loại phối tử khác nhau, nếu hai phối tử giống nhau ở về cùng một phía đối với nguyên tử trung tâm thì phức chất là *đồng phân dạng cis* (*cis* tiếng La Tinh nghĩa là một phía) và nếu hai phối tử giống nhau ở về hai phía đối với nguyên tử trung tâm thì phức chất là *đồng phân dạng trans* (*trans* tiếng La Tinh nghĩa là khác phía).

Ví dụ phức chất hình vuông $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ có hai đồng phân *cis* và *trans*:



Trong đồng phân dạng *cis*, hai phân tử NH_3 cũng như hai nguyên tử Cl đều ở cùng một phía đối với Pt, còn trong đồng phân dạng *trans*, hai phân tử NH_3 cũng như hai nguyên tử Cl ở đối diện với nhau qua Pt.