

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

ЛЕКЦИЯ №**10.**

ОСНОВУ ТЕОРИИ
КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЯВЛЯЕТСЯ
КООРДИНАЦИОННОЙ
ТЕОРИЕЙ, ПРОФЕССОРОМ
ЦЮРИХСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА АЛЬФРЕДОМ
ВЕРНЕРОМ(1866-1919).

Комплексные соединения – это многочисленные и разнообразные по составу, структуре и свойствам вещества.

Комплексные соединения- молекулярные соединения определённого состава, образование которых из более простых молекул не связано с возникновением новых электронных пар.

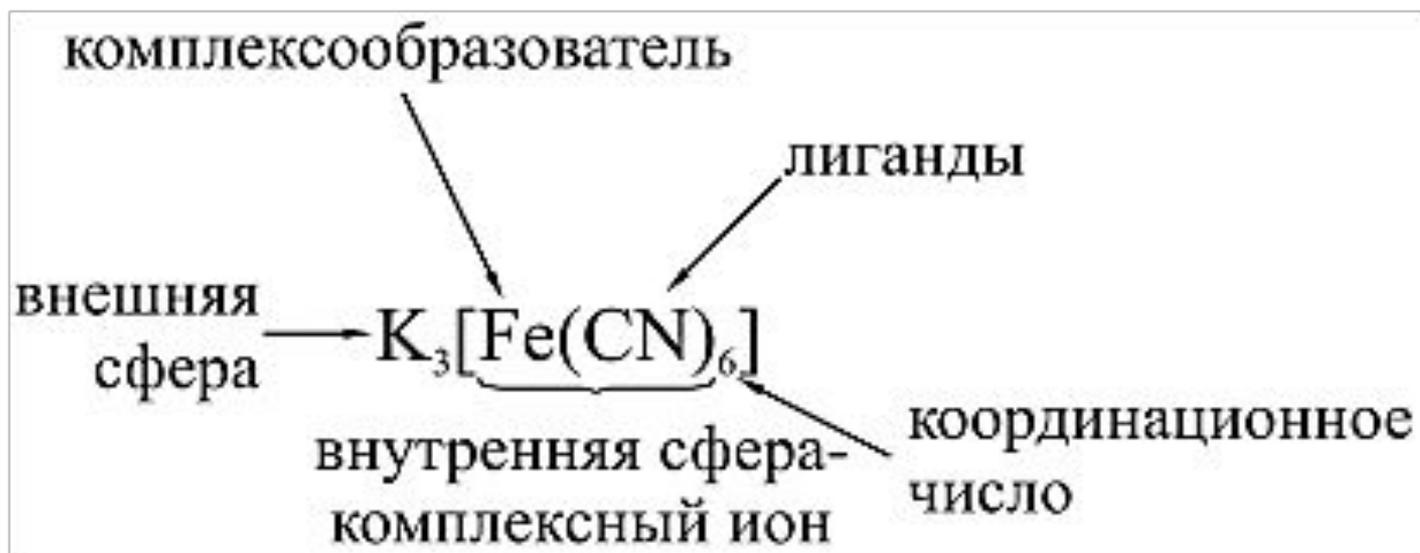
Комплексными соединениями можно называть определённые молекулярные соединения, образованные сочетанием отдельных компонентов и представляющие как в кристалле, так и в растворе.

Строение молекул комплексных соединений рассматривают на основе координационной теории, поэтому их часто называют координационными соединениями.

согласно координационной теории координирующих ион (M^{n+}) или атом занимает центральное место и называется комплекс-образователем. Вокруг него в непосредственной близости расположено или, как говорят, координировано некоторое число противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул, называемых лигандами (аддентами или внутрисферными заместителями). Они образуют геометрически правильную структуру (схема 1). Общее число нейтральных молекул и ионов (лигандов), непосредственно связанных с комплексобразователем в комплекс, называется координационным числом комплексобразователя.

Величина координационного числа определяется главным образом размером, зарядом и строением электронной оболочки комплексообразователя. Наиболее часто встречается координационное число шесть, например: у железа, хрома, цинка, никеля, кобальта, четырехвалентной платины. Координационное число четыре свойственно двухвалентной меди, трехвалентному золоту, двухвалентной ртути, кадмию. Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю координационную сферу или комплексный ион. Ионы и другие частицы, не разместившиеся во внутренней сфере, составляют внешнюю сферу. Внутренняя сфера при записи химических формул отделяется от внешней квадратными скобками. $H_2[PtCl_6]$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и т.д.

Чаще всего комплексообразователями являются положительно заряженные ионы металлов (*d*- и *f*-элементы), реже – нейтральные атомы металлов (Fe, Ni и др.) и отрицательно заряженные атомы неметаллов (N^{-3} , O^{-2} , I^{-} , S^{-2} и др.).



Заряд комплексного иона равняется алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов. Входящие в состав комплекса электронейтральные молекулы не оказывают никакого влияния на величину заряда. Если вся внутренняя координационная сфера образована только нейтральными молекулами, то заряд комплексного иона равен заряду комплексообразователя. Заряд комплексообразователя равен алгебраической сумме всех остальных ионов, входящих в состав комплексного соединения, но взятый с обратным знаком.

Единая классификация комплексных соединений не создана. Их чаще всего классифицируют по природе лигандов (аммиакаты, аквакомплексы, ацидокомплексы и другие) или по характеру заряда комплексных ионов.

Аммиакаты – комплексы, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ и другие.

Аквакомплексы - комплексы, в которых лигандами являются молекулы воды. При кристаллизации аквакомплексов образуются кристаллогидраты.

В кристаллогидратах молекулы воды обычно координированы вокруг катиона. Строение их не во всех случаях установлено, поэтому в химических формулах кристаллогидратов присоединение воды указывают посредством точки: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Некоторые из аквакомплексов имеют следующее строение: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ацидокомплексы – комплексные соединения, в которых лигандами являются кислотные остатки: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и другие.

Существуют также комплексные соединения, во внутренней сфере которых имеются как молекулы воды, так и молекулы аммиака и кислотные остатки.

В зависимости от заряда комплексных ионов, комплексные соединения подразделяются на:

- а) катионные комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$;
- б) анионные комплексы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$;
- в) нейтральные комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$.

Номенклатура комплексных соединений

В соответствии с правилами номенклатуры сначала называют анионы в именительном падеже, а затем катион в родительном падеже.

Если в комплексное соединение входит комплексный катион, то сначала называют лиганды – нейтральные молекулы, а затем – лиганды – ионы. При этом аммиак называют *аммин* (его называют первым), воду – *аква* (называют после аммиака); число лигандов указывают греческими числительными: *ди* – 2, *три* – 3, *тетра* – 4, *пента* – 5, *гекса* – 6. К латинскому названию лигандов добавляют окончание «о». Например, F - *фторо*, Br - *бром*, Cl - *хлоро*, I - *иодо*, NO - *нитро*, NO - *нитрозо*, S₂O - *тиосульфато*, C₂O - *оксалато*, CN - *циано*, SCN - *родано*, OH - *гидроксо*, H - *гидридо*, O - *оксо*, S²⁻ - *тио*. Затем называют комплексообразователь (русское название элемента в родительном падеже). В скобках показывают его степень окисления.

Например:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ - хлорид диаммин – серебра (I);

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ - сульфат тетрааммин – меди (II);

$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ - хлорид пентааммин–хлороплатины (IV).

Если в комплексное соединение входит комплексный анион, то лиганды называют в том же порядке. После этого называют комплексообразователь, используя латинское название элемента с добавлением окончания «ат», а перед названием элемента в скобках указывают степень его окисления. Затем называют катион внешней сферы в родительном падеже, например:

$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ - дициано – (I) аргентат калия

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексациано – (II) феррат калия

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ – диаммин – (III) хромат аммония.

Название нейтральных комплексов составляют из названий лигандов (в указанном порядке) и русских названий центрального атома в именительном падеже. При этом указание степени окисления опускают. Например:

$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ – диаммин-тетрахлоро-платина;

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ – триаммин-тринитро-кобальт.

За некоторыми комплексными соединениями сохранились исторически сложившиеся названия: жёлтая кровяная соль – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; красная кровяная соль – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; соль Чугаева – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}]\text{Cl}_2$ и другие.

При определенных условиях нейтральные молекулы, входящие в состав комплекса, например, молекулы аммиака, могут быть замещены молекулами воды. При этом образуются кристаллогидраты — кристаллические образования, в построении которых молекулы воды участвуют как самостоятельные единицы. Особенно легко образуются кристаллогидраты различных солей.

Состав кристаллогидратов принято изображать формулами, показывающими, какое количество кристаллизационной воды содержит кристаллогидрат. Например, кристаллогидрат сульфата двухвалентной меди (медный купорос), содержит на одну молекулу CuSO_4 пять молекул воды, изображается формулой $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; кристаллогидрат сульфата натрия (глауберова соль) — формулой $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

По своему строению кристаллогидраты — комплексные соединения. Например, кристаллогидрат хлорида хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является комплексным соединением $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, отщепляющим в растворе ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$

К комплексным солям очень близко примыкают так называемые двойные соли, например, обыкновенные квасцы: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ или $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Подобно двойным солям, комплексные соли часто образуются из двух простых солей и могут быть изображены формулами, аналогичными формулам двойных солей. Например, комплексная соль $K[Ag(CN)_2]$ соответствует двойной соли $AgCN \cdot KCN$.

Основное различие между двойными и комплексными солями заключается в том, что двойные соли при диссоциации дают все те ионы, которые находились в растворах простых солей, из которых они были образованы, а комплексные соли диссоциируют с образованием комплексных ионов.

Однако резкой границы между этими солями не существует, т.к. комплексные ионы в свою очередь могут подвергаться диссоциации. В зависимости от величины диссоциации различают более стойкие и менее стойкие комплексные ионы. Например, раствор комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ не дает ни одной реакции, характерной для цианид-ионов или ионов железа, следовательно, диссоциация иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ настолько мала, что практически ее можно считать несуществующей, а раствор соли $K[MgCl_3]$ дает все реакции ионов магния и хлора. На этом основании $KfMgCl_3$ обычно считают двойной солью с формулой $KCl * MgCl_2$.

Двойные соли — это те же комплексные соединения, но с очень малостойкой внутренней координационной сферой. В растворе любой двойной соли всегда имеются в большем или меньшем количестве комплексные ионы.

Частным случаем комплексных соединений также являются кислородсодержащие кислоты и их соли. Комплексным ионом в таких соединениях является кислотный остаток, лигандами — атомы кислорода, а во внешней сфере находятся атомы водорода или металла. Например, в сульфате натрия — соли кислородсодержащей серной кислоты — комплексообразователем является атом серы, комплексным ионом — сульфат-ион, во внутренней сфере которого находятся четыре атома кислорода, а во внешней два атома натрия.