

Лекция № 9

Комплексные соединения

Что такое комплексные соединения?

Как они образуются?

валентнонасыщенные мол-лы
(соединения первого порядка):

NH_3 , H_2O , CO_2 ,
 KI , HgCl_2 , CoCl_2 , ...

молекулярные соединения
(соединения высшего порядка):

гидраты, аммиакаты,
двойные соли, ...

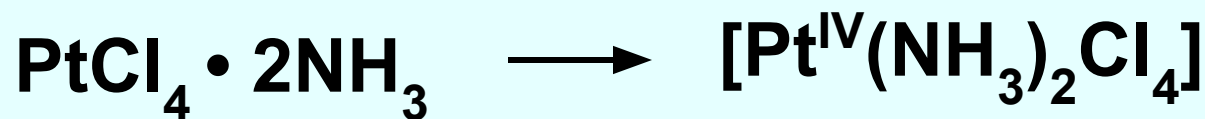
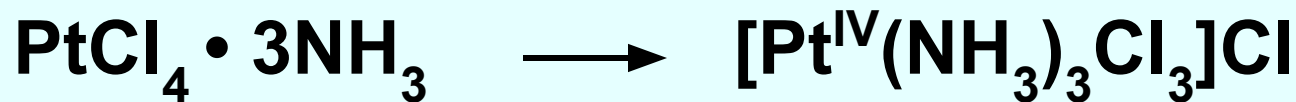
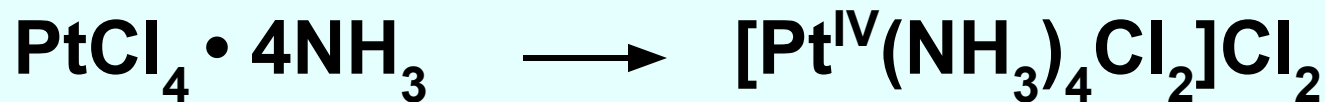
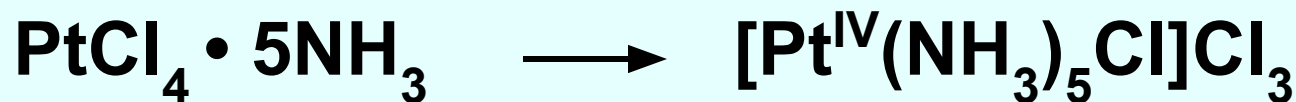
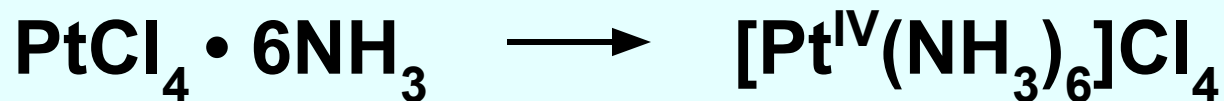


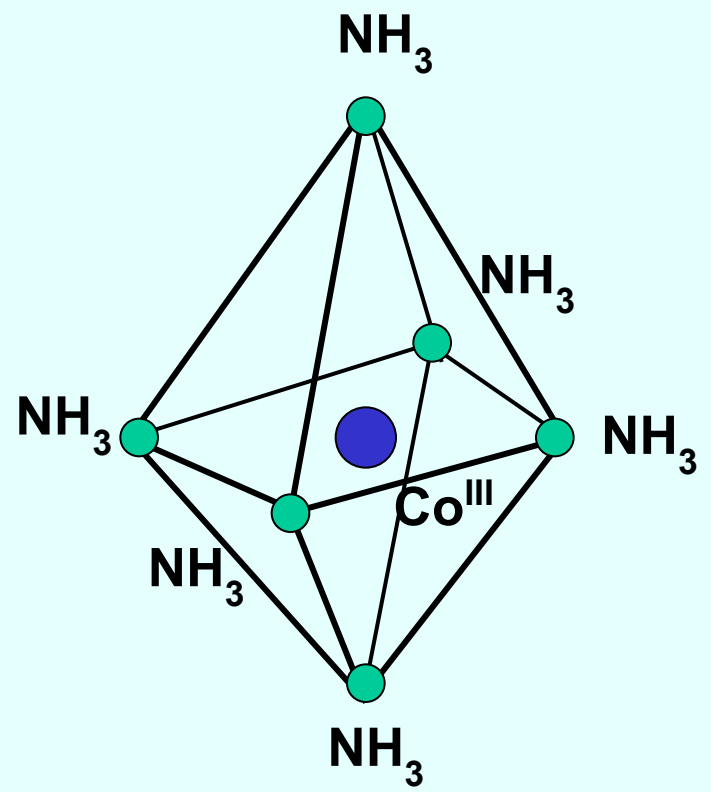
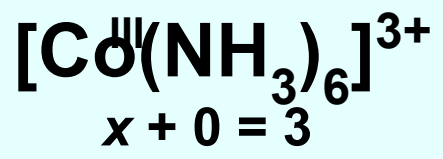
Основные положения координационной теории Вернера

□ **Что такое комплексная частица ?** □

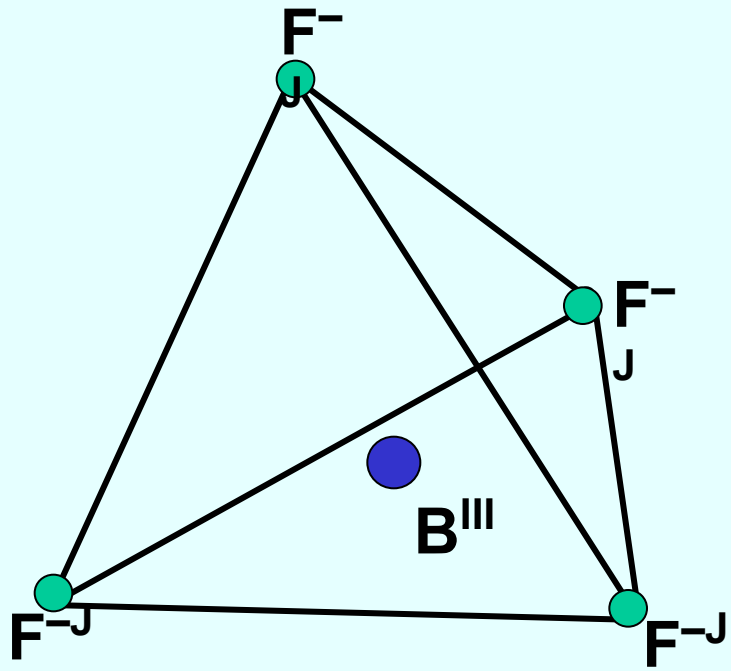
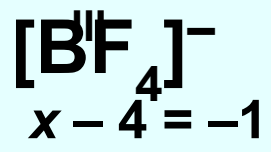
- Комплексообразователь: атом металла в положительной СО
- СО комплексообразователя + суммарный заряд лигандов = заряд комплексной частицы
- Этот заряд компенсируется внешнесферными ионами
- Связь комплексообразователя с лигандами более прочная нежели с внешнесферными ионами
- Координационное число комплексообразователя: число лигандов на внутренней сфере. Обычно равно удвоенной СО комплексообразователя. Определяет структуру комплекса.

От эмпирических формул КС к координационным:

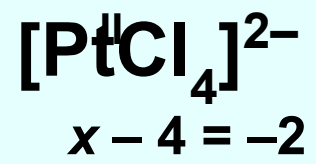




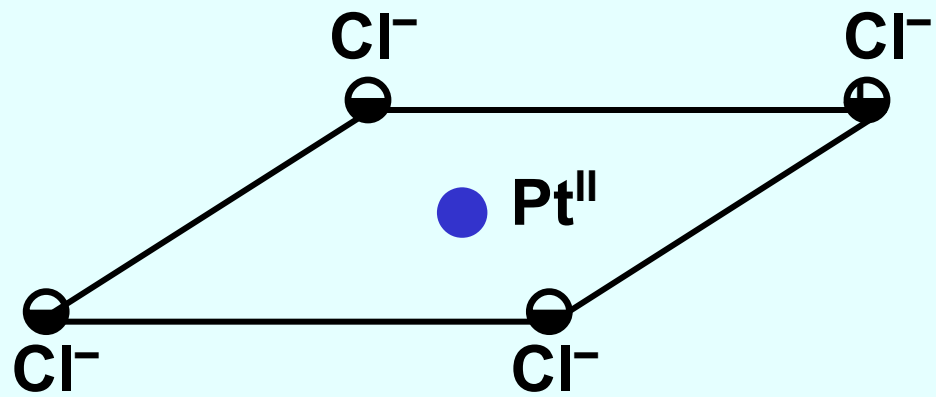
Октаэдр



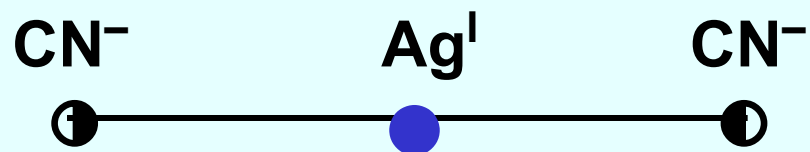
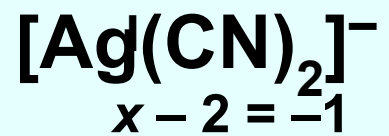
Тетраэдр



4

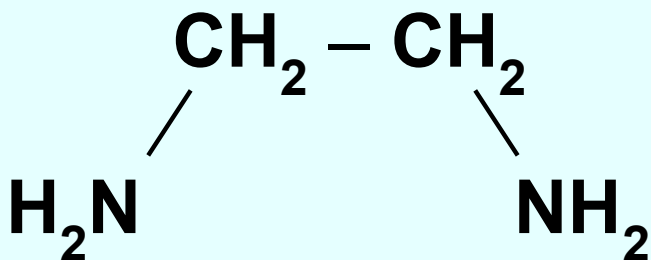


Квадрат

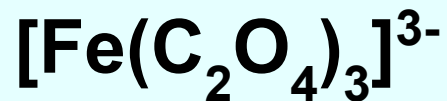
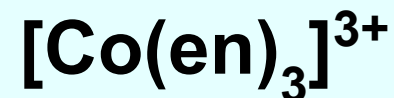


Линейная структура

Полиидентатные лиганды:



Этилендиамин (en)



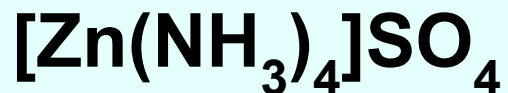
Оксалат-
ион

Номенклатура КС

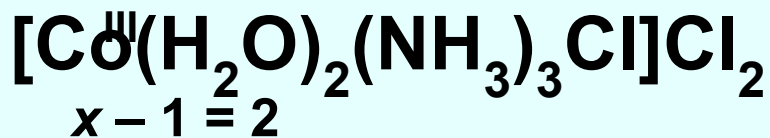


Порядок перечисления фрагментов комплексной частицы:

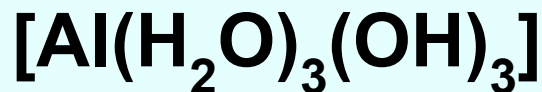
- ✓ Заряженные лиганды (Cl^{\ominus} — *хлоро*, OH^- — *гидроксо*, CN^- — *циано*) с указанием их числа (*ди-*, *три-*, *тетра-* ...)
- ✓ Нейтральные лиганды (H_2O — *аква*, NH_3 — *аммин* и т. п.)
- ✓ Комплексообразователь (в катионе — русское название, в анионе — латинское с окончанием *-ат*)
- ✓ СО комплексообразователя



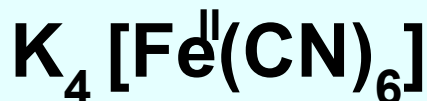
Сульфат тетраамминцинка (II)



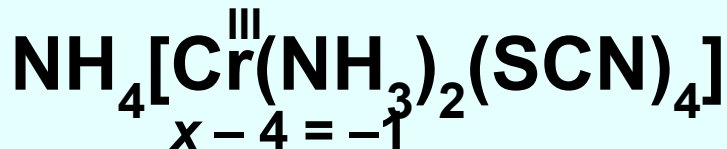
Хлорид хлоротриамминдиаквакобальта (III)



Тригидроксотриакваалюминий

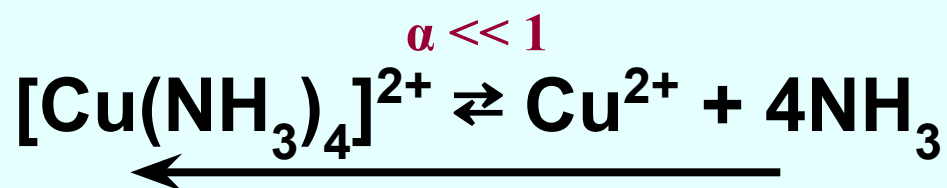


Гексацианоферрат (II) калия (жёлтая кровяная соль)



Тетрароданоdiamминхромат (III) аммония

Диссоциация КС в водных растворах

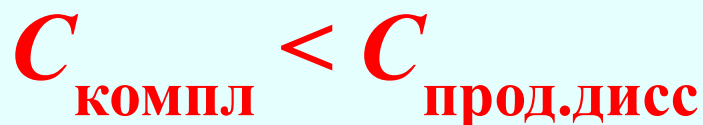
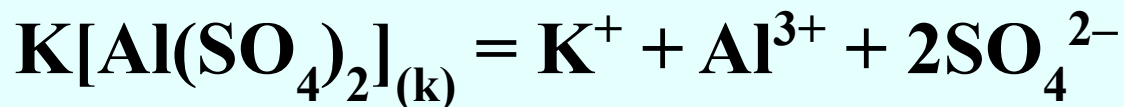
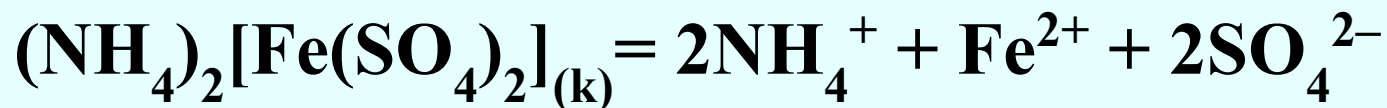


$C_{\text{компл}} \gg C_{\text{прод.дисс}}$

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 2 \cdot 10^{-13}$$

О связи K_H с устойчивостью комплексной частицы

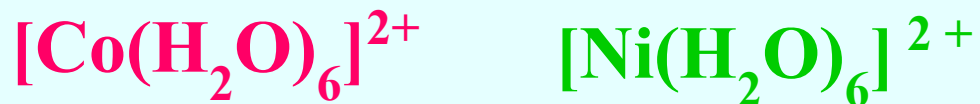
Двойные соли:



Важнейшие типы КС

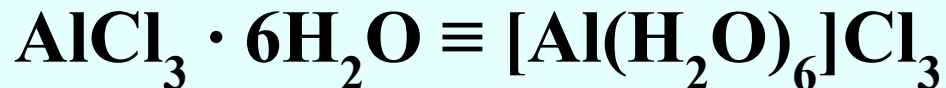
1. Аквакомплексы

Если лигандами является вода комплексы называются **аквакомплексами**



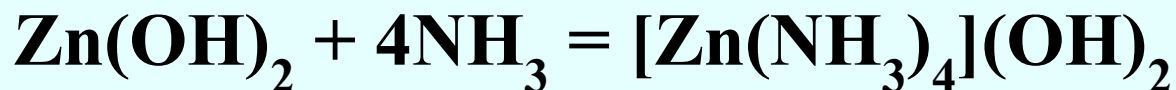
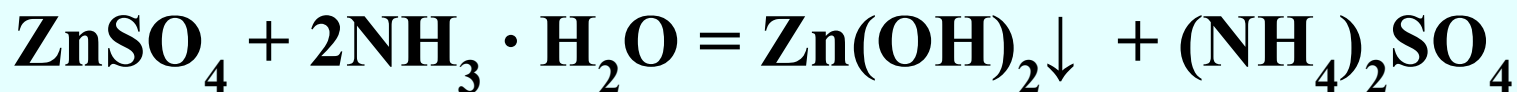
Как правило, **аквакомплексы** неустойчивы

Аквакомплексы образуются при выделении солей из водных растворов в виде кристаллогидратов



2. **Амминокомплексы**

В амминокомплексах лигандами являются молекулы NH_3



комплексный гидроксид цинка

Комплексные гидроксиды относятся к сильным основаниям

3. **Ацидокомплексы**

В ацидокомплексах лигандами являются анионы различных кислот. К ним относятся цианидные, галогенидные, карбонатные, оксалатные и другие комплексы.

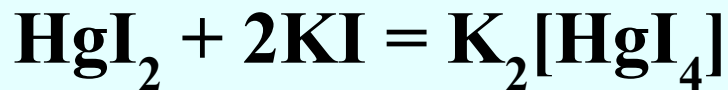
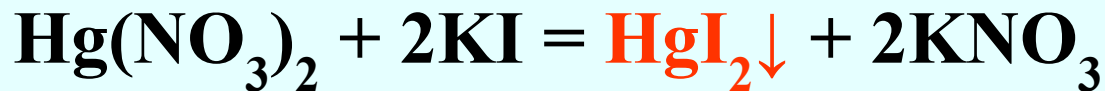
$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ - безцветный

$\text{K}_2[\text{SiF}_6]$

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

кремнефтористо-
водородная кислота

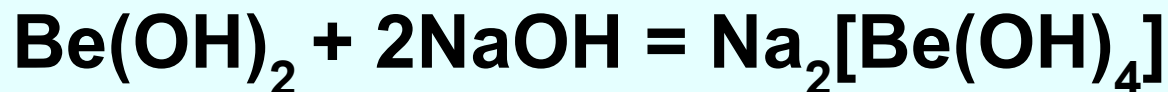
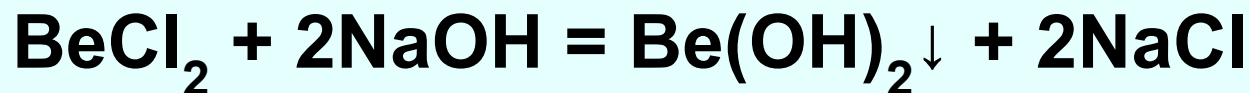
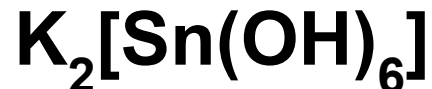
Комплексные
кислоты
относятся к
сильным
электролитам



тетраиодомеркурат (II) калия
(реактив Несслера)

4. **Гидроксокомплексы**

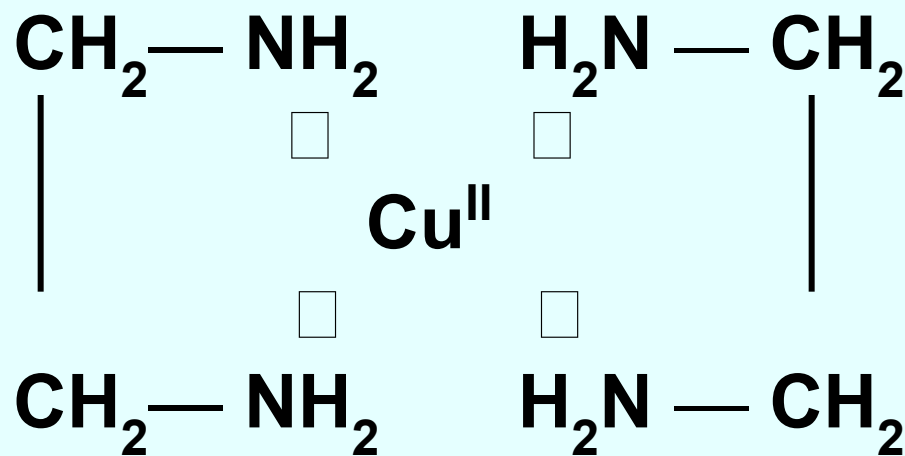
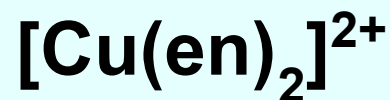
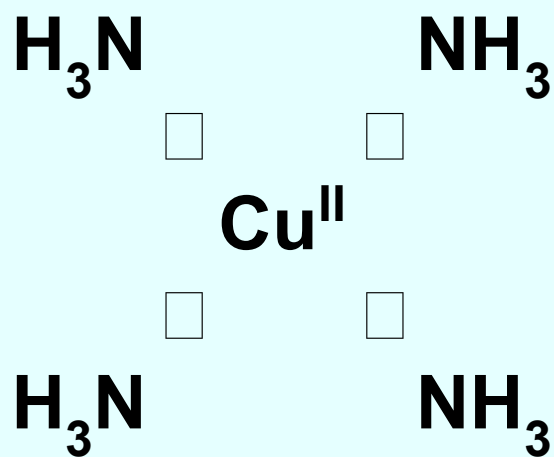
В гидроксокомплексах лигандами являются ионы OH^-



Гидроксокомплексы образуют металлы, чьи гидроксиды амфотерны

Хелаты

В хелатах комплексообразователь и лиганды образуют замкнутые циклы

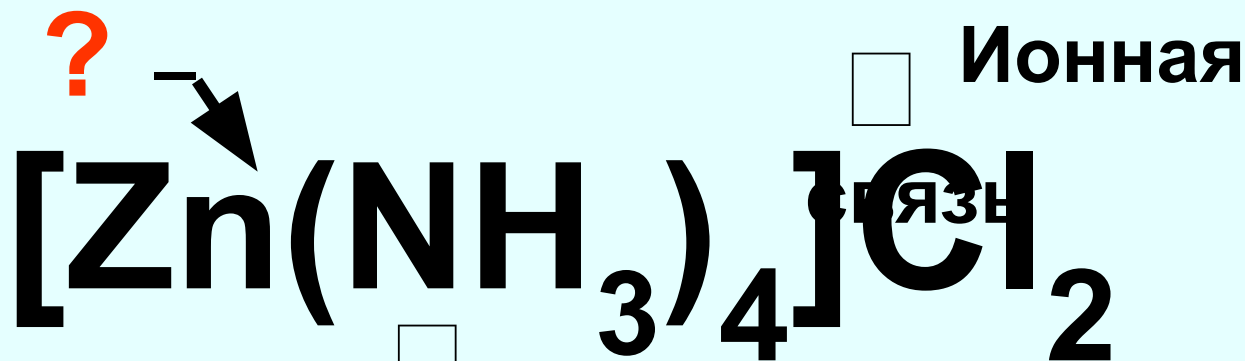


Хелаты отличаются повышенной прочностью

Правило Чугаева: наиболее устойчивы хелаты с 5–6-членными циклами

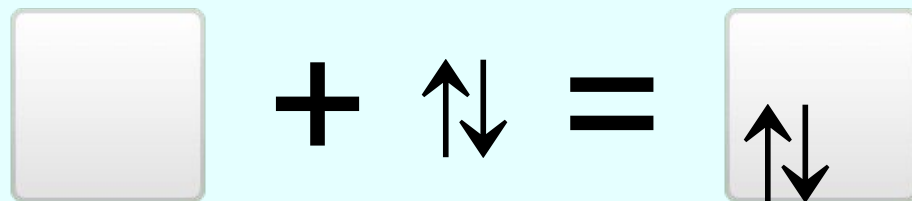
“Хелат” – клешни рака

Природа химической связи в КС

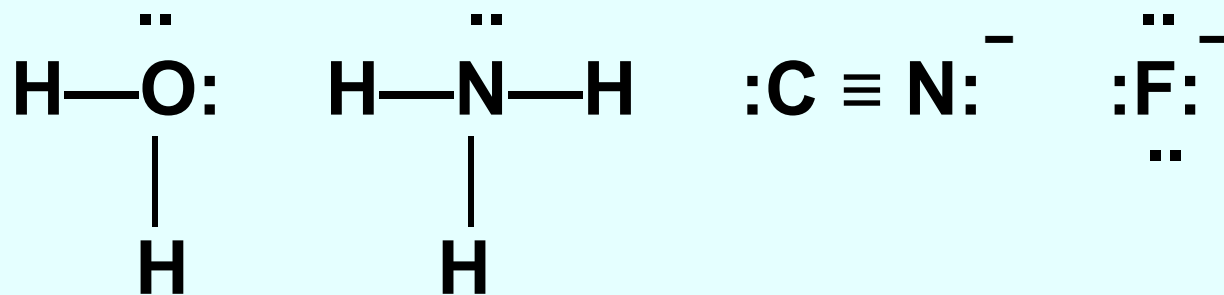


Ковалентная связь

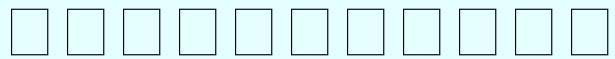
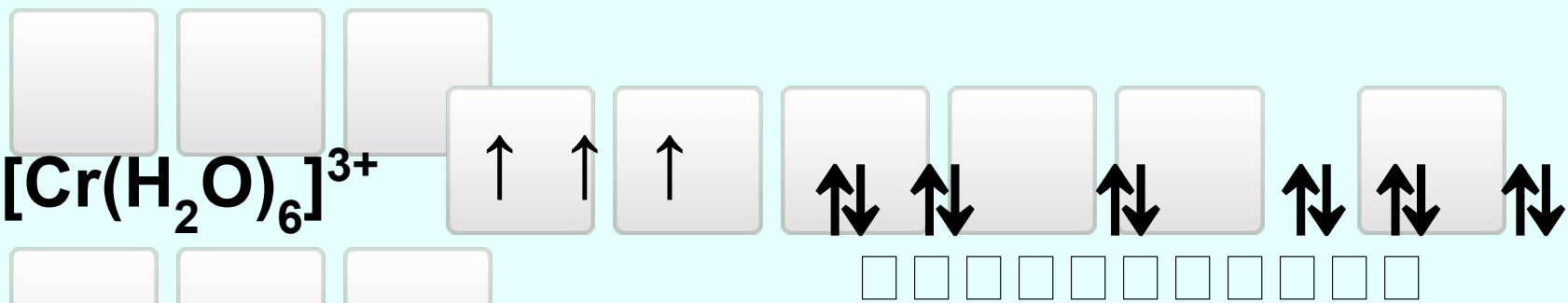
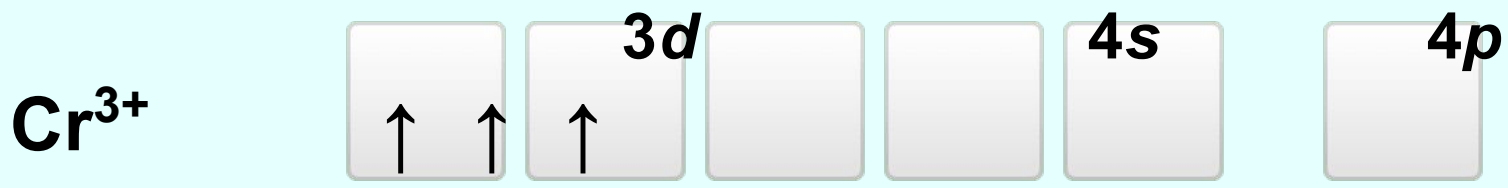
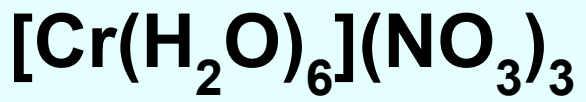
1 Координационная связь является ковалентной и образована по донорно-акцепторному механизму



H_2O , NH_3 , CN^- , F^- , ...

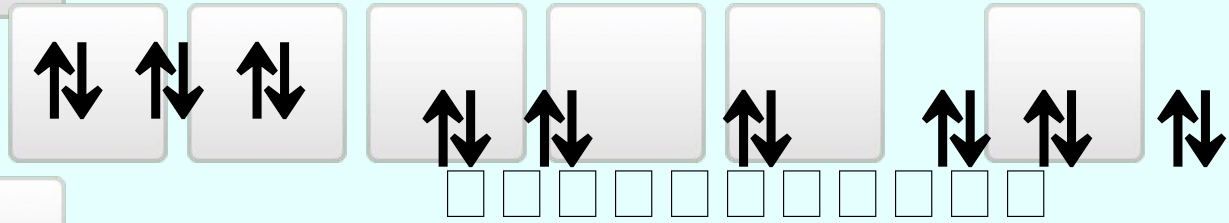
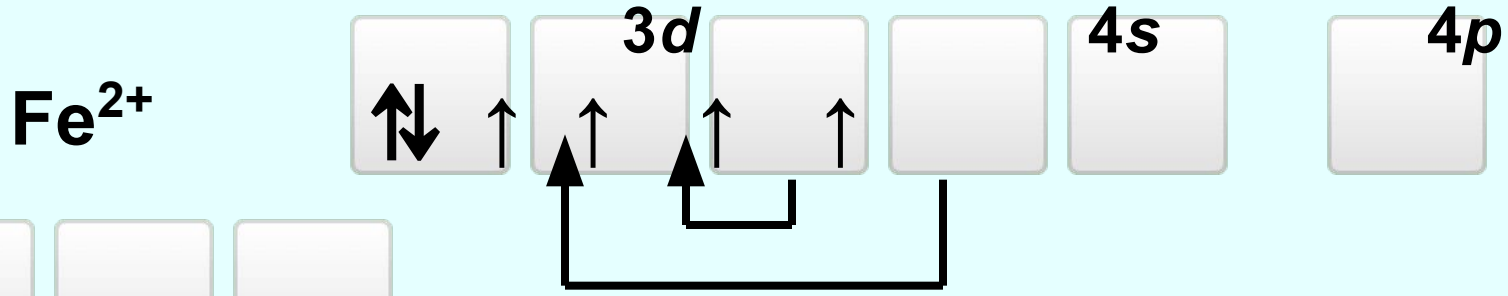
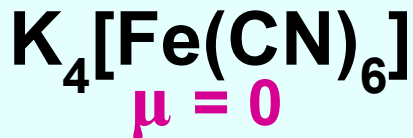


2 При образовании координационной связи из-за близости энергии последних электронных подуровней атома комплексообразователя его АО гибридизуются



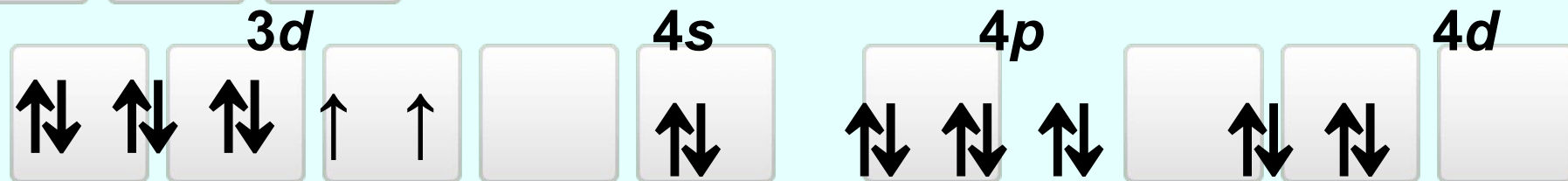
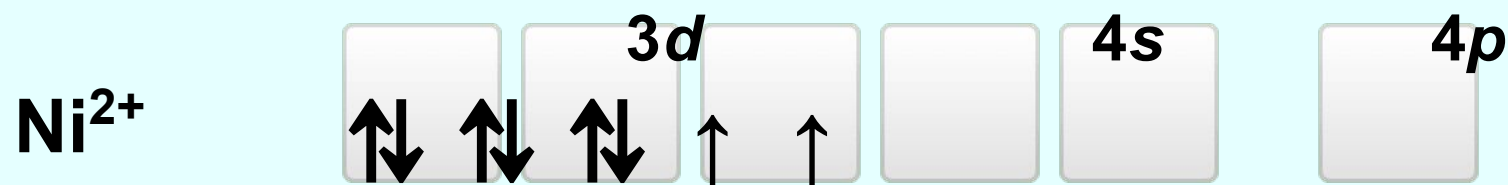
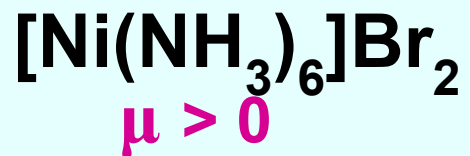
$d^2 sp^3$
октаэдр

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ - парамагнетик

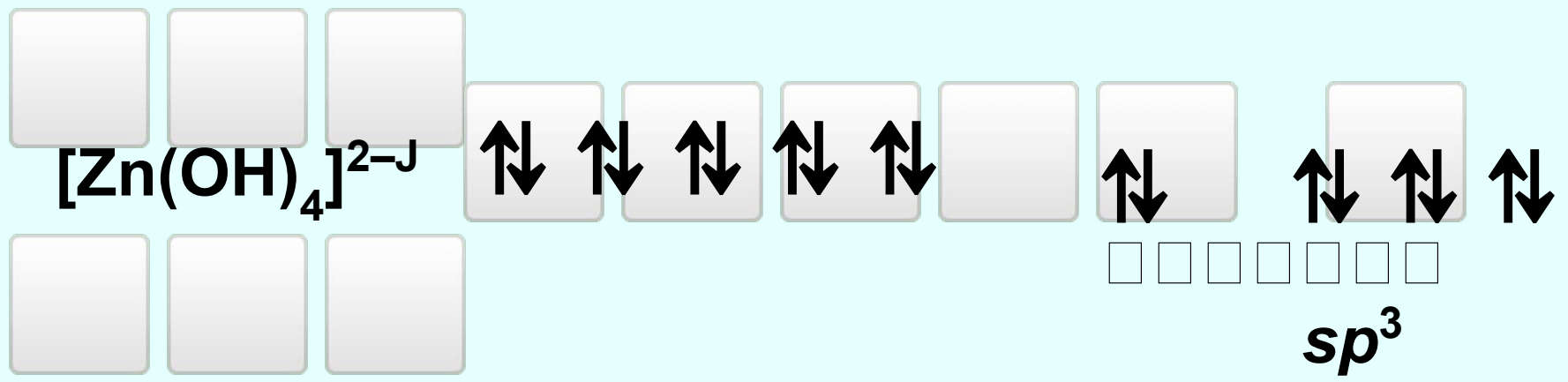
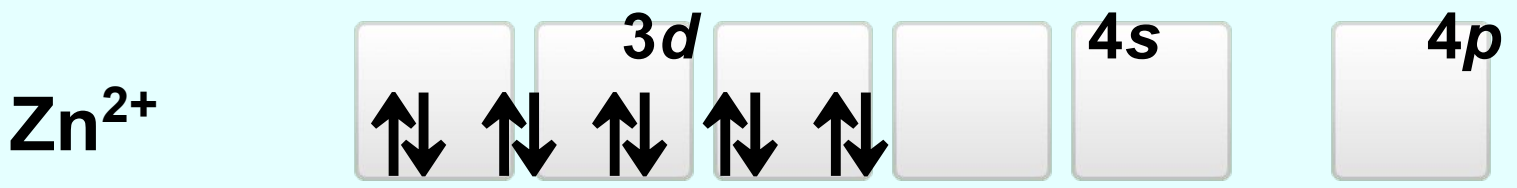
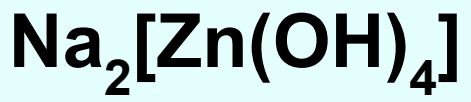


d^2sp^3
октаэдр

$K_4[Fe(CN)_6]$ - диамагнетик



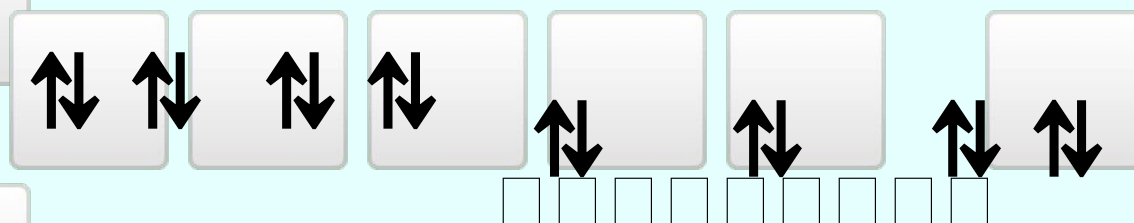
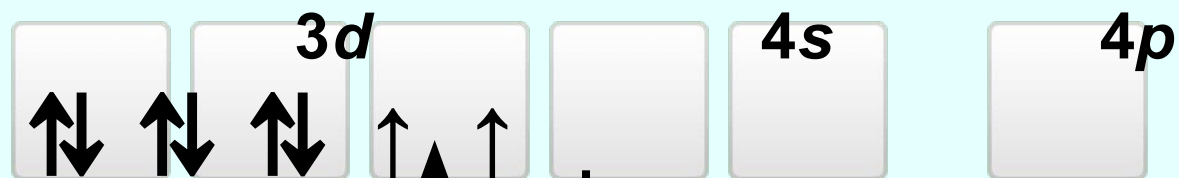
sp^3d^2
октаэдр



тетраэдр



$$\mu = 0$$

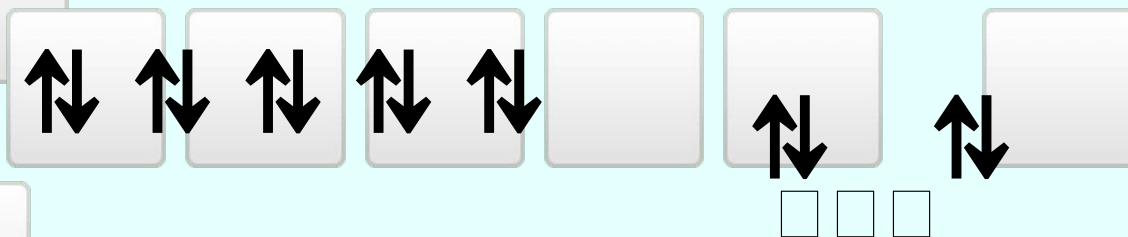
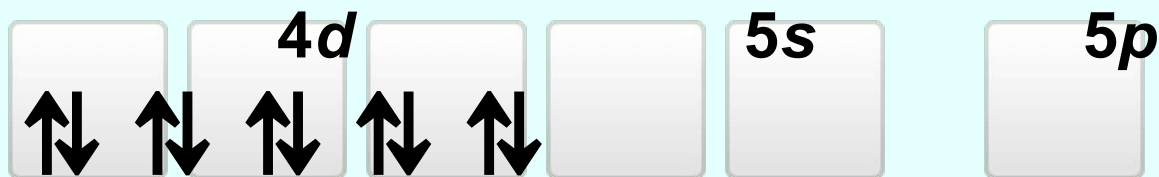
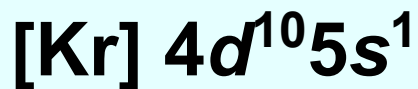


$$dsp^2$$

квадрат



2



sp

линейная
структура