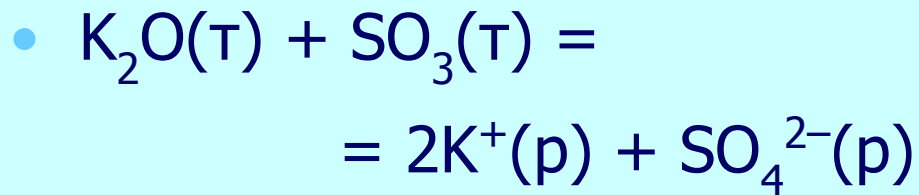
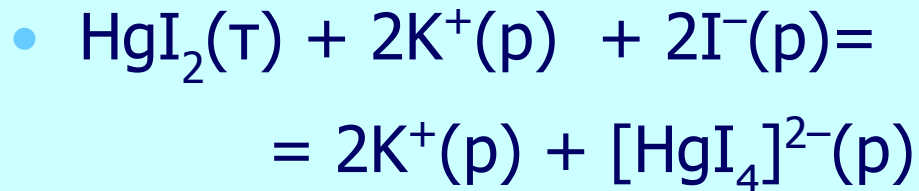
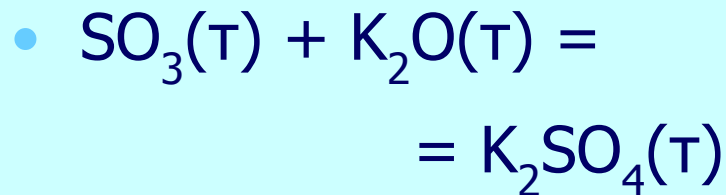


Химия элементов. Лекция 4

Комплексные соединения. Основные понятия координационной теории. Номенклатура. Поведение в растворе

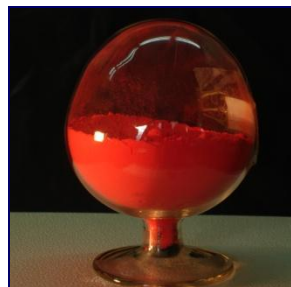
Простые и комплексные соединения



SO_3



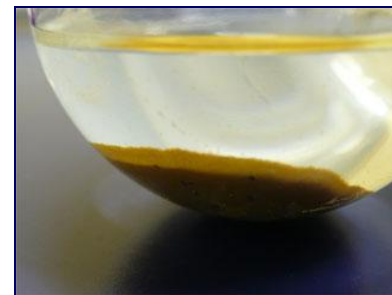
K_2SO_4



HgI_2



KI



$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

Комплексные (координационные) соединения



Красная
кровяная соль



Медный купорос



Хромокалиевые
квасцы

Комплексами называют сложные частицы, образованные из реально существующих более простых, способные к самостоятельному существованию:

- в узлах кристаллической решетки
- в растворе

Координационная теория (1893 г.)

- Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения $[ML_x]Y_z$
- Комплексообразователь $M^{\pm v}$
- Лиганды $L^{\pm v}$
- Координационное число $KЧ$
- Дентатность лигандов
- Многоядерные комплексы (мостиковые, смешанные, кластеры)



Альфред Вернер
(1866-1919),
швейцарский химик

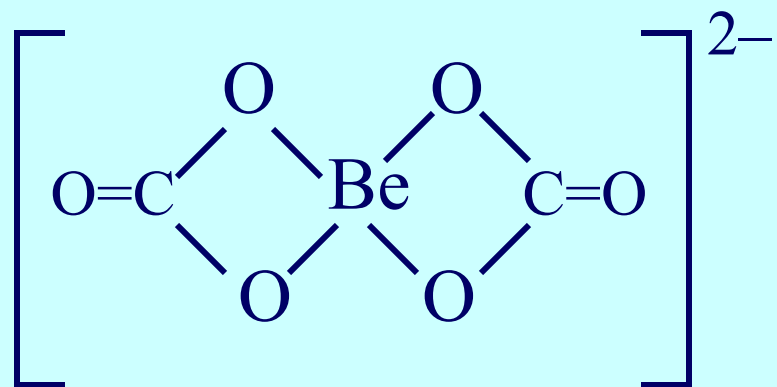
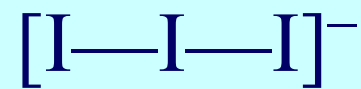
Внутренняя сфера [комплекс] Внешняя сфера (противоион)

Примеры

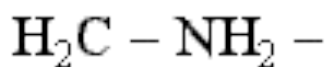
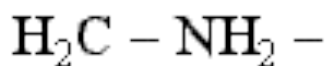
- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$
Внутр.сфера: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$
Внеш.сфера: Cl_2
- $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$
Внутр.сфера: $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$
Внеш.сферы нет
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Внутр.сфера: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Внеш.сфера: K_4
- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Внутр.сфера: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$
Внеш.сфера: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Внеш.сфера: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$
Внутр.сфера: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Комплексообразователь, лиганды, КЧ и дентатность. Примеры

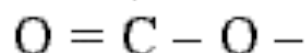
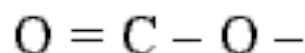
- $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ – КЧ 4, дент.1
- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – КЧ 6, дент.1
- $\text{K}[\text{I}(\text{I})_2]$ – КЧ 2, дент.1
- $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ – КЧ 6, дент.1
- $\text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ – КЧ 4, дент.1
- $\text{K}[\text{BiI}_4]$ – КЧ 4, дент.1
- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ – КЧ 6, дент.1
- $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$ – КЧ 4, дент.2



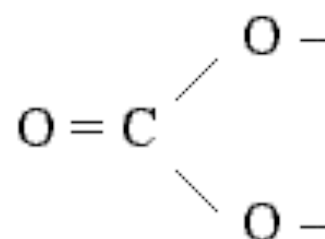
Полидентатные лиганды



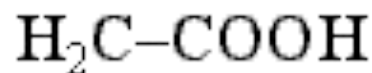
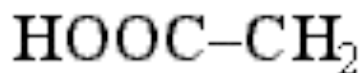
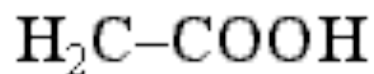
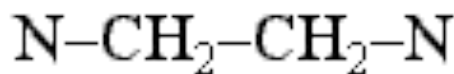
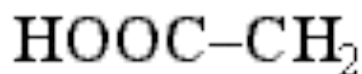
этилендиамин



оксалат-ион



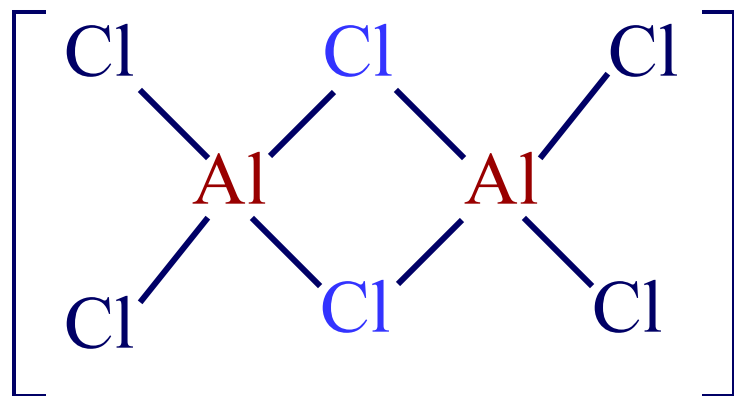
карбонат-ион



этилендиаминтетрауксусная кислота

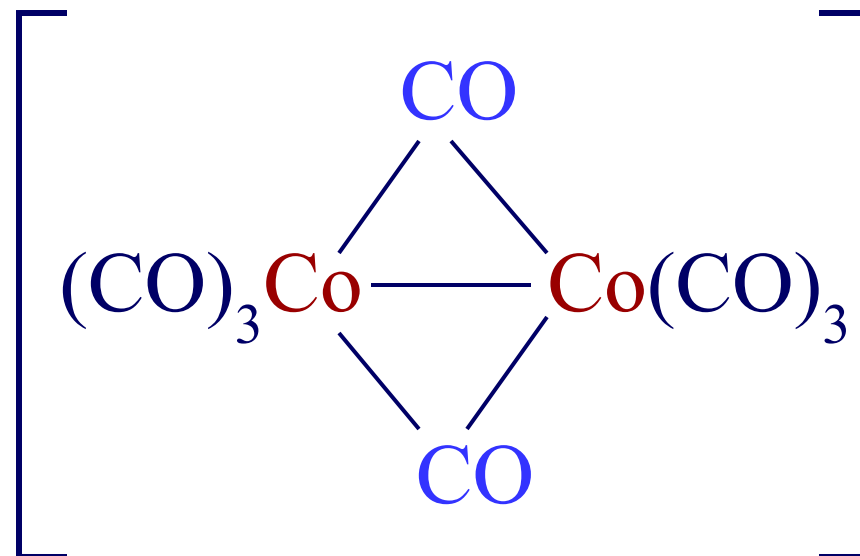
Многоядерные комплексы

Мостиковый



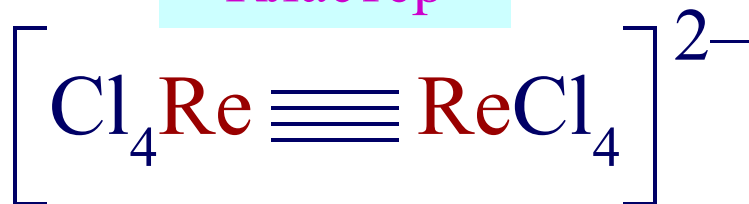
КЧ 4, дент. 1 и 2

Смешанный тип



КЧ 6, дент. 1 и 2

Кластер



Номенклатура комплексных соединений.

1. Названия лигандов

L^- : окончание «о»	
F^-	фторо-
Cl^-	хлоро-
O^{2-}	оксо-
S^{2-}	тио-
OH^-	гидроксо-
SO_4^{2-}	сульфато-
CN^-	циано-
NO_2^-	нитро-
H^-	гидридо-
(H^+)	(гидро-)

L^0 : название	
H_2O	аква
NH_3	аммин
CO	карбонил
NO	нитрозил
py	пиридин C_5H_5N
en	этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$

L^+ : окончание «ий»	
$N_2H_5^+$	гидразиний
H^+	гидро-

2. Формулы и названия компл. соединений.



Число лигандов –
греч. числит.

- 1 – (моно)
- 2 – ди
- 3 – три
- 4 – тетра
- 5 – пента
- 6 – гекса
- 7 – гепта ...

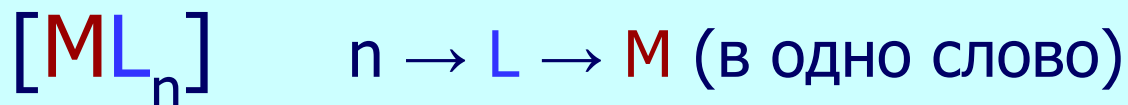
Название комплекса:

число лигандов каждого
типа → название лигандов
→ название комплексообр.
в нужной форме

- Число сложных лигандов:
*бис-, трис-, тетракис-,
пентакис- ...*
- $[M(en)_4]$ - *тетракис*
(этилендиамин)...
- $[M(SO_4^{2-})_2]$ *бис(сульфато-)*...

3. Названия комплексных соединений

А) Комплексы без внешней сферы



Примеры:

$[Ni(CO)_4]$ – тетракарбонилникель;

$[Co_2(CO)_8]$ – октакарбонилдикобальт;

$[Al_2Cl_6]$ – гексахлородиалюминий;

$[Co^{+III}(NH_3)_3Cl_3]$ – трихлоротриамминкобальт(III)

$[Co^{+II}(H_2O)_4(NO_2)_2]$ – динитротетрааквакобальт(II)

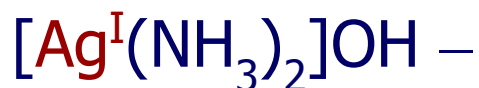
Названия комплексных соединений

- Б) Комплексный катион

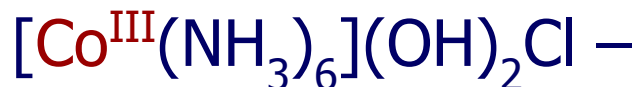


«анион катиона»: $n \rightarrow L \rightarrow M(\text{ст.ок.})$

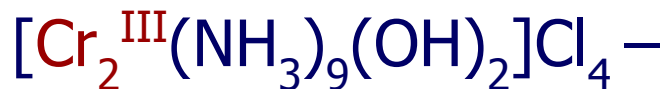
Примеры:



гидроксид диамминсеребра(I);



хлорид-дигидроксид гексаамминкобальта(III);



хлорид дигидроксононаамминдихрома(III)

Названия комплексных соединений

- В) Комплексный анион



«анион катиона»:

анион $n \rightarrow L \rightarrow M(\text{ст.ок.})$ -«ат»

Примеры:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – гексацианоферрат(III)-ион

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ – дицианоаргентат(I)-ион

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – тетраиодомеркурат(II) калия

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ – гексахлороплатинат(IV) калия

Ag – аргент-

Au – аур-

Cu – купр-

Fe – ферр-

Hg – меркур-

Mn – манган-

Ni – никкол-

Pb – плюмб-

Sb – стиб-

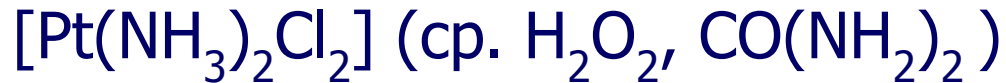
Sn – станн-

Упражнения:

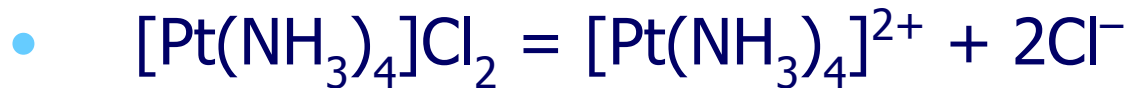
- $\text{Na}_3[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{SO}_3\text{S})_2]$ –
бис(тиосульфато)аргентат(I) натрия
- $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{py})_4]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ –
гексацианоферрат(II) тетрапиридинплатины(II)
- $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ –
сульфат гексаакваалюминия-гексааквакалия
- $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ –
бис(пентакарбонилмарганец)
- $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SO}_4)_2$ –
сульфат ди(μ -гидроксо)бис(тетраакваалюминия)

Комплексные соединения в растворах

1. Неэлектролиты (слабые электролиты)



2. Сильные электролиты



соль



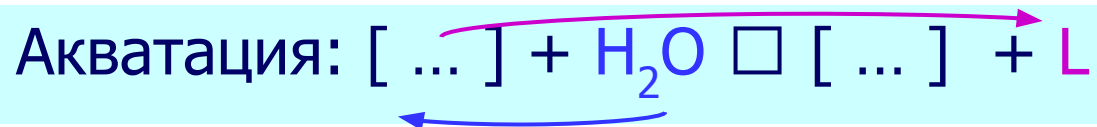
с. осн.

pH >> 7

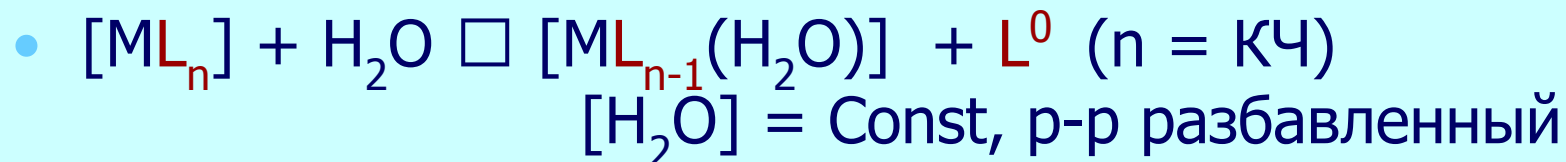


с. к-та

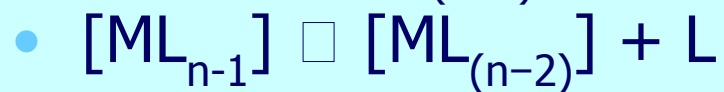
pH << 7



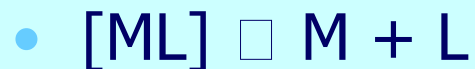
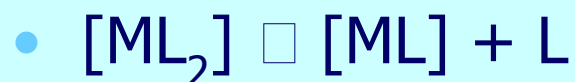
Реакции обмена лигандов



- **Ступенчатая диссоциация** комплекса:

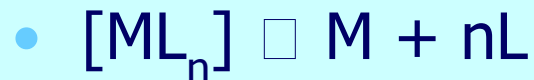


- ...



Постепенное
разрушение комплекса

Суммарное уравнение диссоциации комплекса:



Ступенчатая константа образования комплекса

- $M + L \rightleftharpoons [ML]; \quad K_{1(обp)} = \frac{[ML]}{[M][L]}$
- $[ML] + L \rightleftharpoons [ML_2]; \quad K_{2(обp)} = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$
- ...
- $[ML_{(n-1)}] + L \rightleftharpoons [ML_n]; \quad K_{n(обp)} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$

Чем больше значение $K_{i(обp)}$, тем сильнее смещено равновесие в сторону образования данного комплекса.

Полные (суммарные) константы образования

- $M + L \rightleftharpoons [ML];$ $\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$
- $M + 2L \rightleftharpoons [ML_2];$ $\beta_{2(обр)} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$
-
- $M + nL \rightleftharpoons [ML_n];$ $\beta_{n(обр)} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

Характеристика **устойчивости** комплексного соединения:
чем больше значение $\beta_n(обр)$, тем более устойчив комплекс
данного состава.

Связь между полной и ступенчатой константами образования

$$\beta_{n(\text{обр})} = K_{1(\text{обр})} \cdot K_{2(\text{обр})} \cdot K_{3(\text{обр})} \cdot \dots \cdot K_{n(\text{обр})}$$



Получение и применение $K_2[HgI_4]$

Сравнение констант образования и устойчивости комплексов

	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		$[\text{CuBr}_4]^{2-}$	
	K_i	β_i	K_i	β_i
K_1, β_1	$1,4 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$
K_2, β_2	$3,2 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^7$	37	$1,7 \cdot 10^7$
K_3, β_3	$7,7 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^{10}$	4,5	$7,5 \cdot 10^7$
K_4, β_4	$1,4 \cdot 10^2$	$4,7 \cdot 10^{12}$	2,4	$2,0 \cdot 10^8$

Сравнение устойчивости аммиачных комплексов

Ступени комплексообразования

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ $K_{2(\text{обр})} = 5,0 \cdot 10^4$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ $K_{1(\text{обр})} = 1,4 \cdot 10^6$

Природа комплексообразователя

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ $\beta_{2(\text{обр})} = 7,0 \cdot 10^{10}$
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $\beta_{2(\text{обр})} = 1,1 \cdot 10^7$

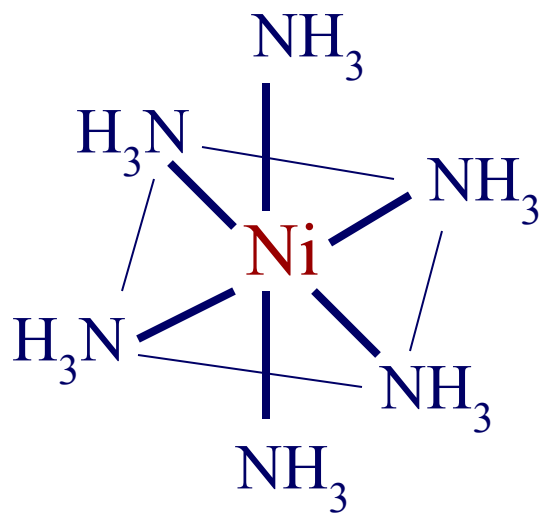
Комплекс Cu(I) устойчивее, чем комплекс Ag(I)

Степень окисления комплексообразователя

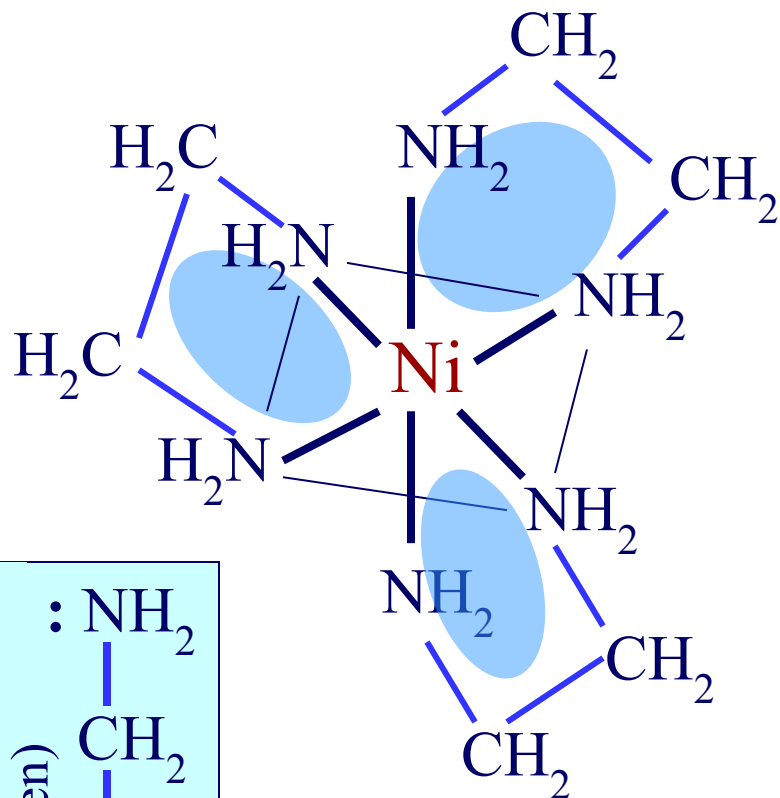
- $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\beta_{6(\text{обр})} = 1,3 \cdot 10^5$
- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\beta_{6(\text{обр})} = 3,2 \cdot 10^{32}$

Комплекс Co(III) устойчивее, чем комплекс Co(II)

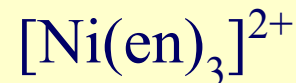
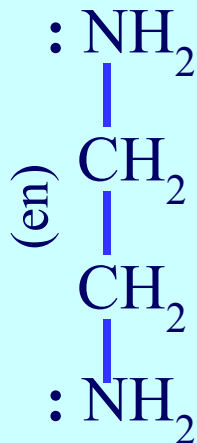
Хелат-эффект



$$\beta_{6(\text{обp})} = 5,3 \cdot 10^8$$



этилендиамин



$$\beta_{3(\text{обp})} = 1,3 \cdot 10^{19}$$

