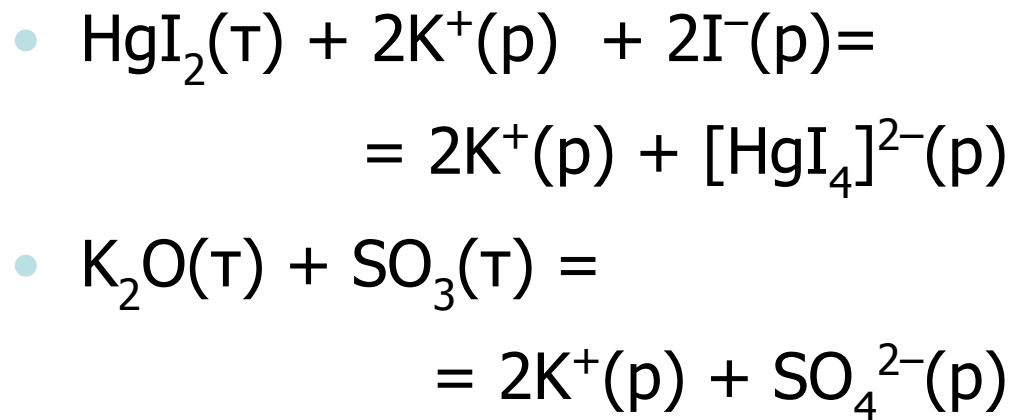
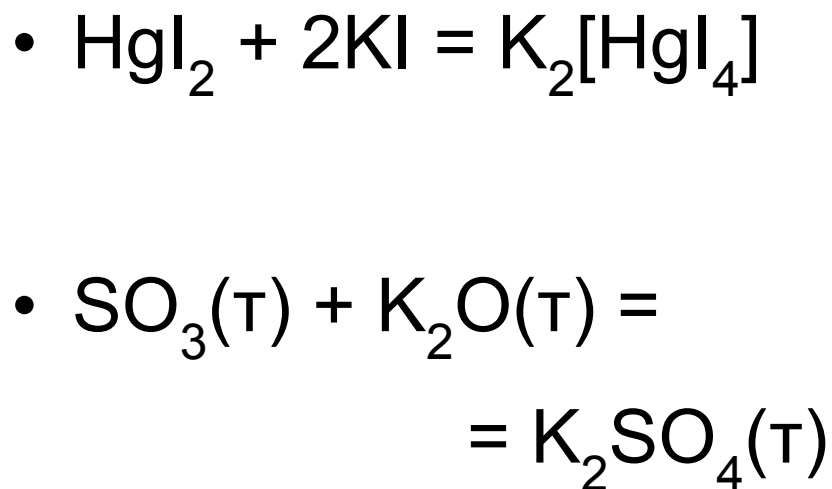


Химия элементов.

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

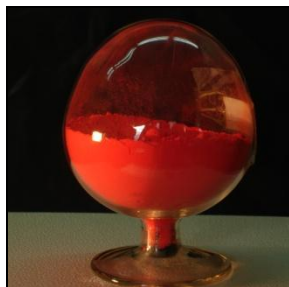
Простые и комплексные соединения



SO_3



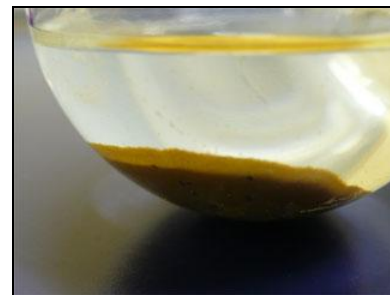
K_2SO_4



HgI_2



KI_2



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

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.)

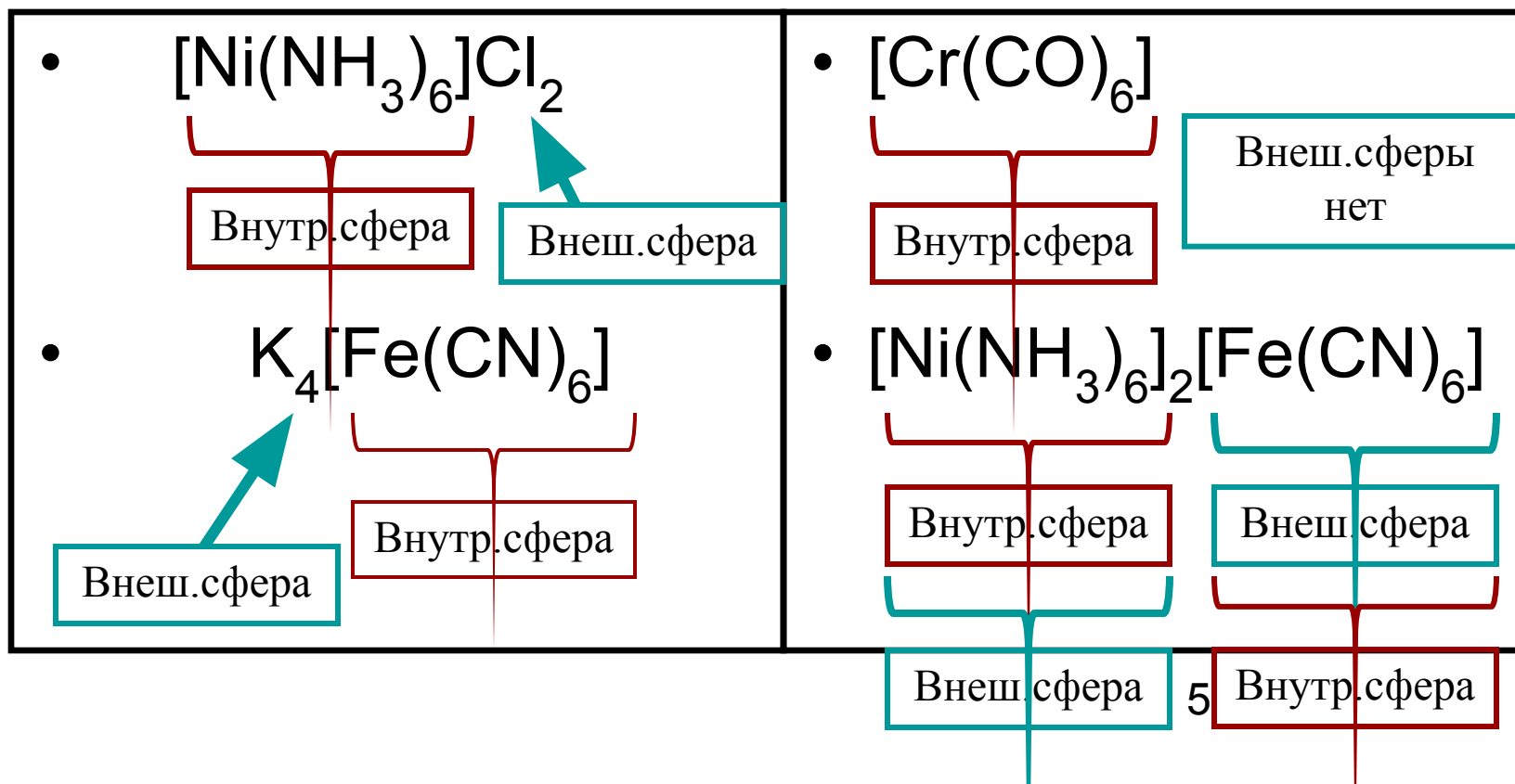
- Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения $[ML_x]Y_z$
- Комплексообразователь $M^{\pm v}$
- Лиганды $L^{\pm v}$
- Координационное число $KЧ$
- Дентатность лигандов
- Многоядерные комплексы (мостиковые, смешанные, кластеры)



Альфред Вернер
(1866-1919),
швейцарский химик

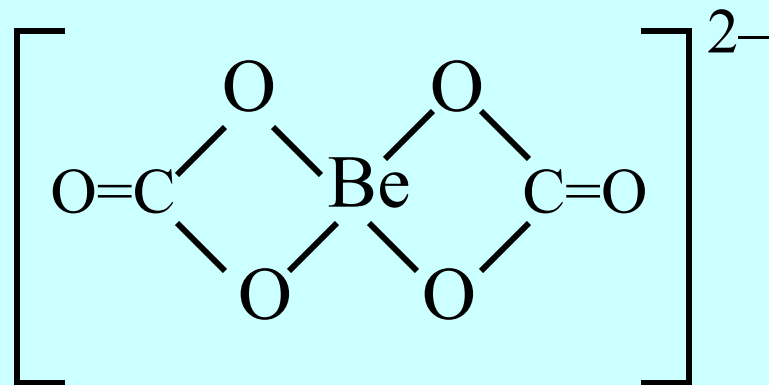
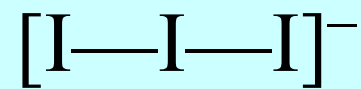
Внутренняя сфера [комплекс] Внешняя сфера (противоион)

Примеры

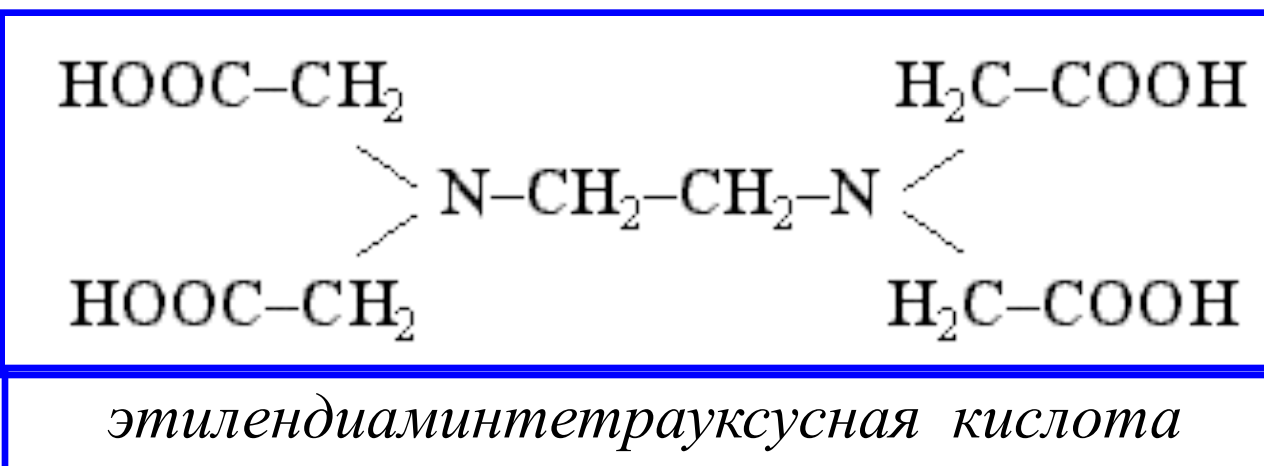
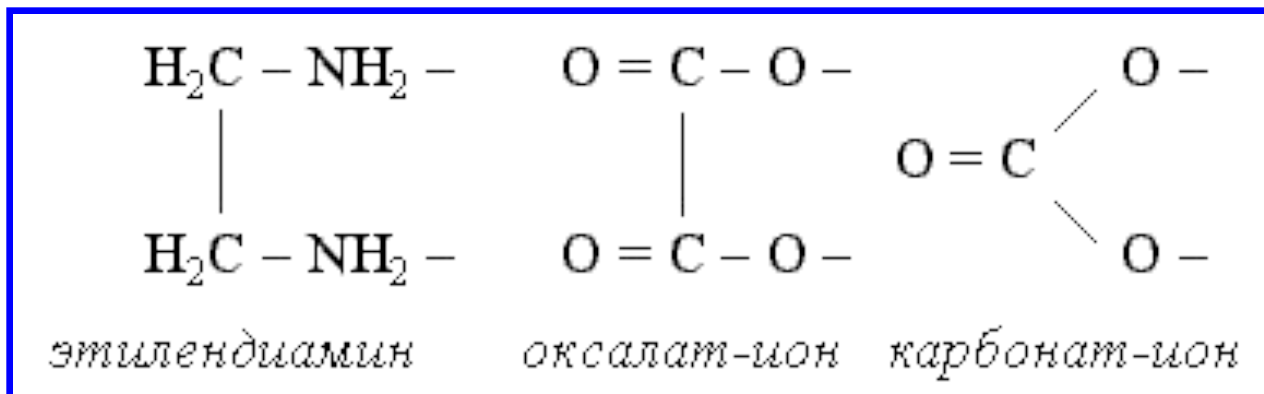


Комплексообразователь, лиганды, КЧ и дентатность. Примеры

- $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ – 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

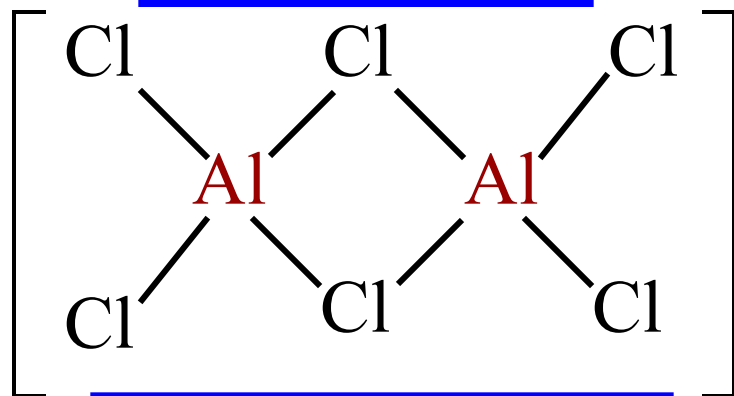


Полидентатные лиганды



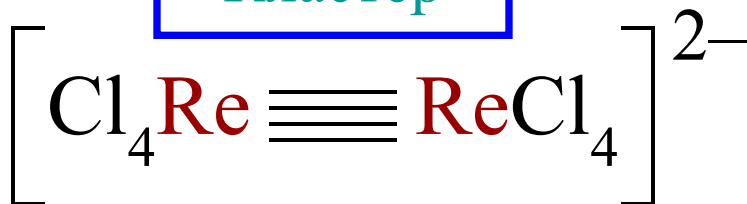
Многоядерные комплексы

Мостиковый

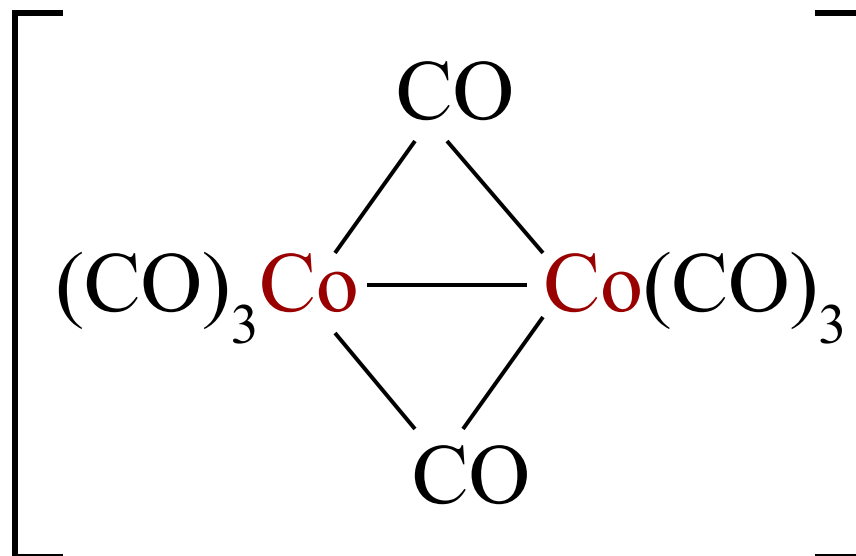


КЧ 4, дент. 1 и 2

Кластер



Смешанный тип



КЧ 6, дент. 1 и 2

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^-	гидридo-
(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
NO_2^+	Нитроилий
NO^+	нитрозилый

2. Формулы и названия комплексных соединений.



Число лигандов –
греческое
числительное

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

Название комплекса:

число лигандов каждого типа
→ название лигандов →
название
комплексобразователя

- 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

$[\text{ML}_n]^0$ n (число лигандов) → L (название лиганда) →
M (русское название комплексообразователя)
в одно слово

Примеры:

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель;

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ – октакарбонилдикобальт;

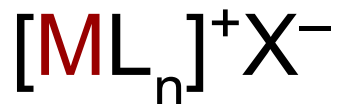
$[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$ – гексахлородиалюминий;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – трихлоротриамминкобальт

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_2)_2]$ – динитротетрааквакобальт

Названия комплексных соединений

- Б) Комплексный катион



Название аниона в именительном падеже + название комплексного катиона в родительном падеже:

$n \rightarrow L \rightarrow M$ (степень окисления)

Примеры:

$[Ag^I(NH_3)_2]OH$ – гидроксид диамминсеребра(I);

$[Co^{III}(NH_3)_6](Cl)(OH)_2$ –
дигидроксид-хлорид гексаамминкобальта(III);

$[Cr_2^{III}(NH_3)_9(OH)_2]Cl_4$ – хлорид дигидроксононаамминдихрома
(III)

Названия комплексных соединений

- В) Комплексный анион $X^+[ML_n]^-$
анион $n \rightarrow L \rightarrow M(\text{степень окисления})-$ «ат»

М - русское название

Примеры:

$K_3[Co(NO_2)_6]$ – гексанитро**кобальт**ат(III) калия

$K_2[PtCl_6]$ – гексахлоро**платин**ат(IV) калия

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ – гексациано**ферр**ат(III)-ион

$[Ag(CN)_2]^-$ – дициано**аргент**ат(I)-ион

$K_2[HgI_4]$ – тетраиодо**меркур**ат(II) калия

Исключения:

Ag – аргент-

Au – аур-

Cu – купр-

Fe – ферр-

Hg – меркур-

Mn – манган-

Ni – никкол-

Pb – плюмб-

Sb – стиб-

Sn – станн-

Названия комплексных соединений

- Г) Многоядерные соединения



сульфат ди(μ-гидроксо)-бис{тетраакваалюминия(III)}



бромид (μ-амидо)(μ-сульфато)-ди{бис(этилендиамин)кобальта(III)}



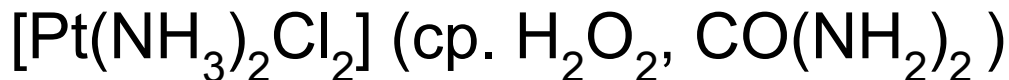
бромид (μ-гидроксо)-гидроксотетраамминхрома(III)-
пентаамминхрома(III)

Примеры:

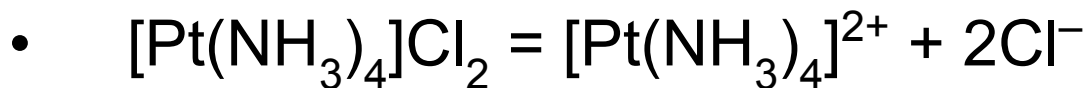
- $\text{Na}_3[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{SO}_3\text{S})_2]$ –
бис(тиосульфато)аргентат(I) натрия
- $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{py})_4]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ –
гексацианоферрат(II) тетрапиридинплатины(II)
- $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$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

Комплексные соединения в растворах

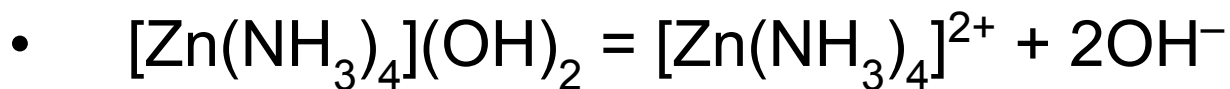
1. Неэлектролиты (слабые электролиты)



2. Сильные электролиты

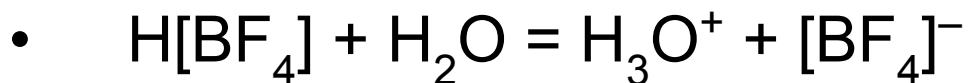


соль



с. осн.

pH >> 7



с. к-та

pH << 7

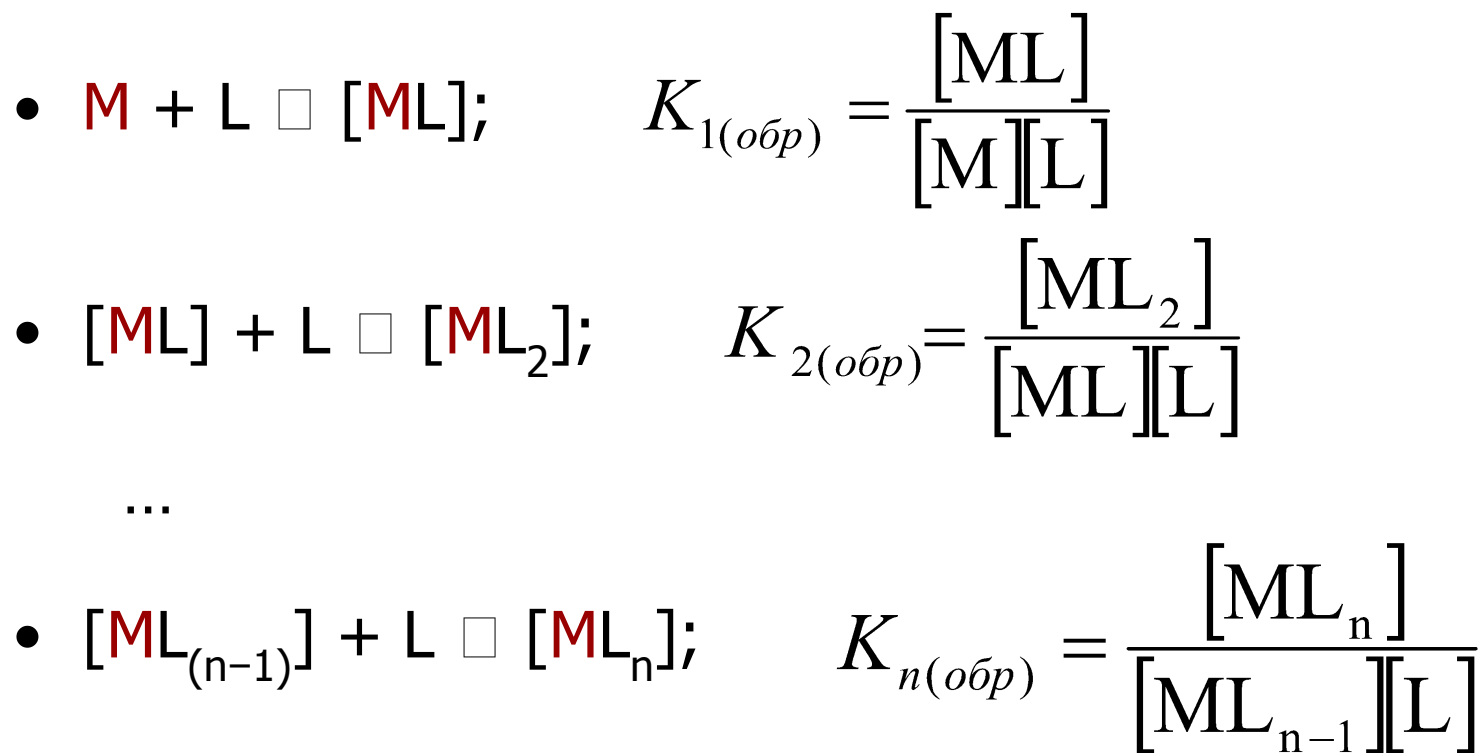
Акватация: $[\dots] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\dots] + \text{L}$

Реакции обмена лигандов

- $[ML_n] + H_2O \rightleftharpoons [ML_{n-1}(H_2O)] + L^0$ ($n = KЧ$)
 $[H_2O] = \text{Const}$, р-р разбавленный
- **Ступенчатая диссоциация** комплекса:
 - $[ML_n] \rightleftharpoons [ML_{(n-1)}] + L$
 - $[ML_{n-1}] \rightleftharpoons [ML_{(n-2)}] + L$
 - ...
 - $[ML_2] \rightleftharpoons [ML] + L$
 - $[ML] \rightleftharpoons M + L$

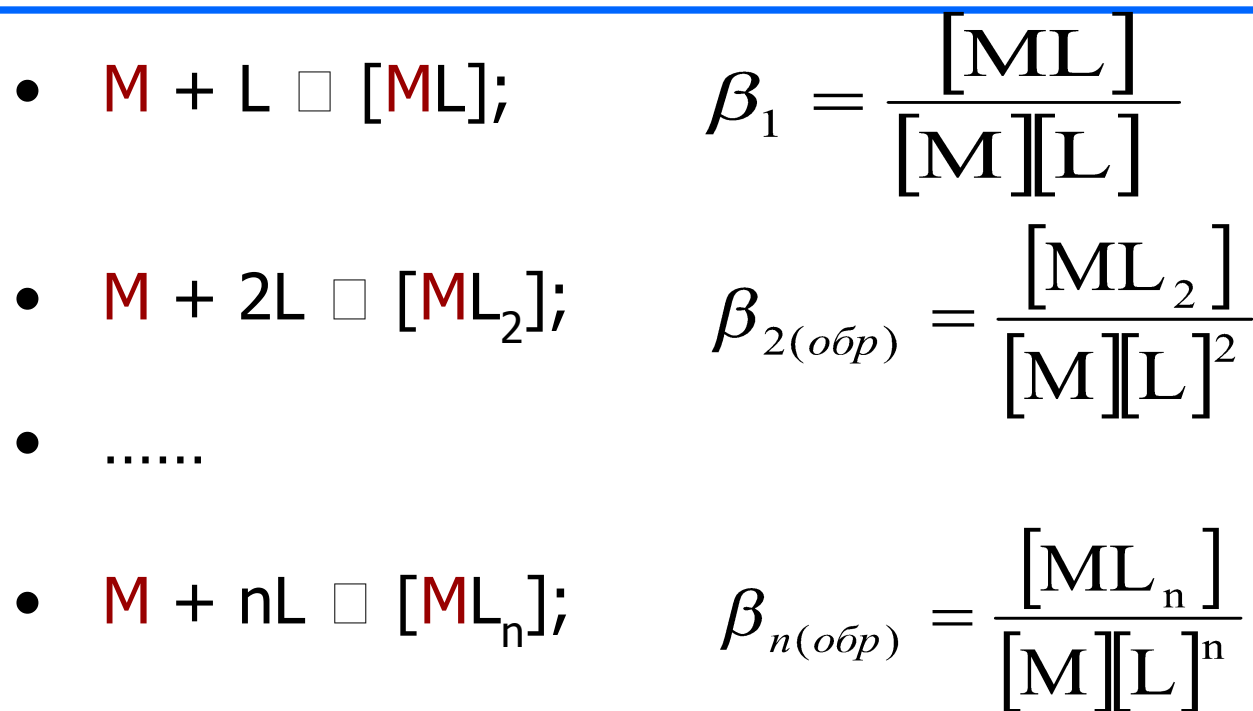
Постепенное разрушение комплекса
- **Суммарное** уравнение **диссоциации** комплекса:
 - $[ML_n] \rightleftharpoons M + nL$

Ступенчатая константа образования комплекса



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

Полные (суммарные) константы образования



Характеристика **устойчивости** комплексного соединения:
чем больше значение β_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

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

Природа комплексообразователя

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

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

Степень окисления комплексообразователя

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

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