

ЛЕКЦИЯ № 16

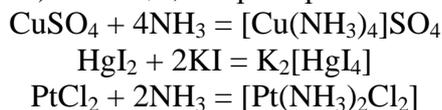
Комплексные соединения

Основные понятия: комплексные соединения (КС), комплексный ион, комплексообразователь (КО), лиганды (L), внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения, координационное число (КЧ), константа нестойкости K_n , константа устойчивости K_y , дентатность лигандов, типы комплексных соединений, геометрия комплексов.

Перечень умений: по формуле КС определять заряд комплексного иона, степень окисления комплексообразователя и его координационное число; составлять формулы комплексных ионов и комплексных соединений; составлять уравнения реакций получения и диссоциации комплексных соединений (по стадиям); составлять выражение константы нестойкости и константы устойчивости комплексных частиц; составлять уравнения реакций с участием комплексных соединений в молекулярном и ионном виде.

Общая характеристика комплексных соединений

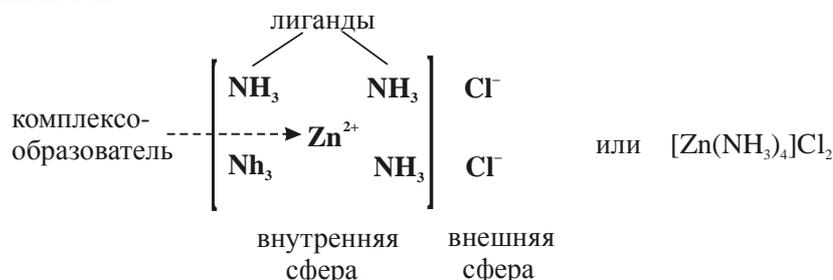
Молекулы многих сложных веществ при взаимодействии между собой образуют еще более сложные вещества (соединения высшего порядка), в составе которых содержатся комплексные (сложные) частицы, например:



При написании формул комплексных соединений комплексные частицы (чаще всего ионы) заключают в квадратные скобки. При растворении комплексных соединений комплексные ионы в очень малой степени распадаются на составные части, что свидетельствует о их высокой устойчивости.

Согласно теории А.Вернера (1893г.) при образовании комплексных соединений одни ионы или атомы выступают в роли центральных частиц – комплексообразователей, вокруг которых располагаются (координируются) другие молекулы и ионы.

Например, при взаимодействии ZnCl_2 с молекулами аммиака в роли комплексообразователя (КО) выступают ионы Zn^{2+} . В непосредственной близости от каждого из них располагаются по четыре молекулы аммиака, образуя внутреннюю сферу комплексного соединения (комплексный ион) – $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Заряд комплексного иона равен сумме зарядов КО и лигандов, и в данном случае составляет 2+, так как молекулы NH_3 электронейтральны. Молекулы или ионы, располагающиеся во внутренней сфере вокруг комплексообразователя, называются лигандами. С полученными комплексными ионами соединяются ионы Cl^- , образуя внешнюю сферу данного комплексного соединения. Следовательно, состав рассматриваемого комплексного соединения цинка можно представить так



В роли комплексообразователей чаще всего выступают катионы *d*-металлов, значительно реже – катионы *p*-элементов (Al^{3+} , B^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Pb^{4+} и другие). Лигандами чаще всего являются полярные молекулы NH_3 и H_2O ; анионы: CN^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- и другие, а также молекулы многих органических соединений.

Вокруг комплексообразователя имеется строго определенное число мест, которые могут быть заняты лигандами. Это число мест называется координационным числом (КЧ) комплексообразователя. Его величина главным образом зависит от заряда и размеров комплексообразователя и лигандов. Для многих комплексообразователей координационное число в два раза больше абсолютной величины их степени окисления, например

КО	КЧ
Ag^+	2
Zn^{2+}	4
Cu^{2+}	4
Cr^{3+}	6
Fe^{3+}	6

Но возможны исключения из этого правила. Например, КЧ ионов Fe^{2+} равно шести, а КЧ ионов Al^{3+} может быть равно четырем.

Каждый из вышеперечисленных лигандов занимает только одно место во внутренней сфере. Такие лиганды называют монодентатными. В этих случаях координационное число комплексообразователя равно числу лигандов во внутренней сфере. Например, в соединениях $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ КЧ(Cr^{3+}) = 6, а в $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ КЧ(Hg^{2+}) = 4.

Кроме того, известны лиганды, каждый из которых может занимать одновременно два или больше мест во внутренней сфере. Такие лиганды называют полидентатными. Например, ионы SO_4^{2-} могут занимать по два места (бидентатный лиганд). Во внутренней сфере могут находиться как одинаковые, так и различные лиганды. Это необходимо иметь в виду при определении координационного числа. Например, в соединении $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ КЧ(Co^{3+}) равно шести. Подобные комплексные соединения называются неоднородными.

Основные типы комплексных соединений

Среди комплексных соединений представлены различные классы неорганических соединений. Известны комплексные оксиды, например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{O}$; комплексные кислоты, например, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; комплексные основания, например, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$; комплексные соли, например, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)\text{SO}_4$.

Применяющиеся способы их классификации основываются на разных принципах. В зависимости от состава комплексные частицы могут иметь или положительный заряд (катионы), или отрицательный (анионы), или не иметь заряда. По этому признаку различают три типа комплексов:

- катионные, например: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}_3^-$;
- анионные, например: $\text{K}_2^+[\text{HgI}_4]^{2-}$, $\text{H}_2^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$;
- нейтральные, например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^\circ$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^\circ$.

Обратите внимание, что в нейтральных комплексах отсутствуют ионы внешней сферы.

В зависимости от природы лигандов различают такие виды комплексных соединений: аквакомплексы (лигандами являются молекулы воды), например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, аммиакаты (лиганды – NH_3), например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; гидроксокомплексы (лиганды – ионы OH^-), например, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ и другие. Комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов анионы различных кислот, называются ацидокомплексами. К ним относятся главным образом анионные комплексы, такие как: цианидные (лиганды – ионы CN^-), например – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$; галоидные, например: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$. Комплексные соединения со смешанными лигандами (неоднородные комплексы), как например, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$, невозможно однозначно классифицировать по природе лигандов.

По принадлежности к определенному классу соединений различают:

комплексные кислоты – $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и другие;
комплексные основания – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;
комплексные соли – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Природа химической связи в комплексных соединениях

Существует несколько теоретических подходов, объясняющих химическое строение комплексных соединений. Одним из них является метод валентных связей (ВС), который позволяет прийти, в частности, к следующим положениям:

1) Между внутренней и внешней сферами КС связь преимущественно ионная, а между комплексообразователем и лигандами – ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму. Чаще всего лиганды являются донорами электронных пар, а комплексообразователи – акцепторами.

2) Орбитали комплексообразователя, участвующие в образовании связи, подвергаются гибридизации. От типа гибридизации зависит геометрия комплексного иона.

3) Заселенность орбиталей электронами обуславливает магнитные свойства комплексного соединения. При наличии неспаренных электронов комплексное соединение парамагнитно, а при их отсутствии – диамагнитно.

Получение комплексных соединений

Комплексные соединения могут быть получены различными методами. Часто для этих целей используют реакции взаимодействия солей металлов с растворами, содержащими лиганды. Необходимым условием образования комплексного соединения является наличие комплексообразователя и лигандов в количестве, достаточном для создания координационной (внутренней) сферы данного комплексообразователя.

Например, аквакомплексы образуются при растворении в воде солей многих металлов. Так, в водных растворах CuSO_4 , FeSO_4 , CrCl_3 и других солей существуют аквакомплексные катионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Следовательно, задача получения аквакомплексных соединений сводится к их кристаллизации из водных растворов различными методами: выпариванием растворителя; постепенным охлаждением насыщенных растворов, приготовленных при высокой температуре; добавлением других растворителей и т.д.

Выпадающие в осадок кристаллогидраты могут содержать молекулы кристаллизационной воды во внешней сфере. Такая вода связана с комплексным ионом менее прочно, чем координированная во внутренней сфере. Например, из водного раствора CuSO_4 можно выделить кристаллы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ темно-синего цвета, которые представляют собой аквакомплексное соединение $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Из водного раствора FeSO_4 можно выкристаллизовать железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), а из раствора CrCl_3 – кристаллогидрат $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$) и т.д.

При взаимодействии водных растворов солей с веществами, содержащими другие лиганды, возможно замещение этими лигандами молекул воды во внутренней сфере аквакомплексов с образованием иных типов комплексных соединений – например, аммиакатов и разных ацидокомплексов.

Свойства комплексных соединений

Комплексные соединения обладают всеми свойствами тех классов соединений, к которым они относятся, т.е. свойствами кислот, оснований и солей.

При растворении в воде катионные и анионные комплексные соединения подвергаются электролитической диссоциации, которая протекает ступенчато. Вначале разрывается менее прочная ионная связь между внутренней и внешней сферами. Этот процесс идет практически до конца, как для сильных электролитов. Затем происходит

разрыв ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами (процесс обратимый как для слабых электролитов).

Например, диссоциацию $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ можно упрощенно представить такой схемой



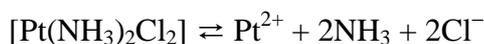
Вследствие диссоциации по второй стадии в растворе устанавливается равновесие, которое характеризуется константой равновесия, называемой константой нестойкости комплексного иона. Для рассматриваемого случая она записывается так:

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

Чем меньше K_{H} , тем устойчивее данный комплексный ион.

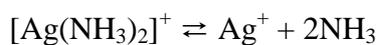
Следует подчеркнуть, что устойчивые комплексные соединения лишь в малой степени диссоциируют по второй стадии. Равновесие этого процесса сильно смещено в сторону недиссоциированных комплексных частиц.

Нейтральные комплексные соединения диссоциируют как слабые электролиты. Например



$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Pt}^{2+}][\text{NH}_3]^2[\text{Cl}^-]^2}{[[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]]}$$

Наряду с константой нестойкости K_{H} в качестве меры устойчивости комплекса используют также константу устойчивости K_{y} – величину, обратную K_{H} . Например, для иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, диссоциирующего по схеме



$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

$$K_{\text{y}} = \frac{1}{K_{\text{H}}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Таким образом, константа устойчивости комплексного иона является константой равновесия реакции его образования из КО и лигандов. Чем она выше, тем устойчивее комплексный ион.

Для любого обратимого химического процесса изменение энергии Гиббса

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -RT \cdot \ln K_{\text{p}}$$

Отсюда следует, что комплексный ион тем устойчивее, чем больше тепла выделяется при его образовании ($\Delta H^\circ < 0$) и чем значительно увеличение энтропии ($\Delta S^\circ > 0$).