

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ГРОДНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

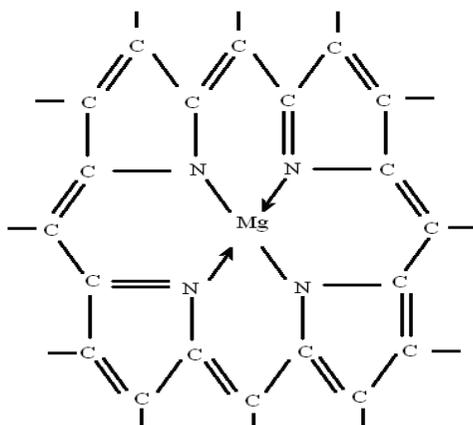
Кафедра химии

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ЛЕКЦИЯ:

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Для студентов инженерно-технологического факультета



хлорофилл

Гродно 2016

УДК: 546 (076.5)

ББК 24.1 Я 73

Р 13

Рецензент: кандидат сельскохозяйственных наук, доцент С.А. Тарасенко

Апанович, З.В.

Лекция «Комплексные соединения» по курсу «Общая химия» для студентов инженерно-технологического факультета / З.В. Апанович. – Гродно : ГГАУ, 2016. – 26 с.

Учебно-методическое пособие включает лекцию по теме «Комплексные соединения» курса «Общая химия». Комплексные соединения играют важную роль в природе и технике, прежде всего, это ферментативные и фотохимические процессы, перенос кислорода в биологических системах, тонкая технология редких металлов, каталитические реакции и т.д. Координационные свойства проявляются всеми элементами периодической системы.

УДК: 546 (076.5)

ББК 24.1 Я 73

Рекомендовано учебно-методической комиссией инженерно - технологического факультета УО «ГГАУ» (Протокол №10 от 29.06.2016 г.).

© УО «Гродненский государственный аграрный университет», 2016

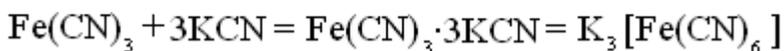
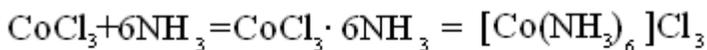
© Апанович З.В., 2016

Содержание:

	Стр.
1.Координационная теория Вернера	4
2.Основные типы комплексных соединений. Важнейшие бионеорганические комплексы	8
3.Номенклатура комплексных соединений.....	14
4.Изомерия комплексных соединений	15
5.Природа химических связей в комплексных соединениях	16
6.Устойчивость комплексных соединений	22

Вопрос 1. Координационная теория Вернера.

К 90-м годам прошлого столетия был накоплен большой материал по особой группе молекулярных соединений, состав которых нельзя объяснить с позиций классической теории валентности. **Соединениями первого порядка** или валентно-насыщенными соединениями, называются соединения типа **BF₃, CH₄, NH₃, CO₂** и др., в которых элемент проявляет свою обычную максимальную валентность. **Соединениями высшего порядка**, валентно-ненасыщенными, называются соединения, которые получаются при взаимодействии соединений первого порядка друг с другом.



Швейцарский химик *Альфред Вернер*, один из основателей химии комплексных соединений, *Лауреат Нобелевской Премии*, в 1893 году предложил теорию соединений высшего порядка, позволившую понять строение и некоторые свойства комплексных соединений. Силы притяжения существуют не только между атомами, но и между молекулами. Комплексными, называются соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексы, способные к самостоятельному существованию в растворе.

Роль комплексообразователя может играть любой элемент периодической системы.



Лиганды могут занимать в координационной сфере одно или несколько мест, т.е. соединяться с центральным атомом посредством одного или нескольких атомов. По этому

признаку различают монодентантные, бидентантные, полидентантные лиганды. Комплексы с полидентантными лигандами называют хелатными. Образование хелатных комплексов используется при умягчении жесткой воды и растворении камней в почках; важнейшую роль играют в аналитической практике, производстве металлов.

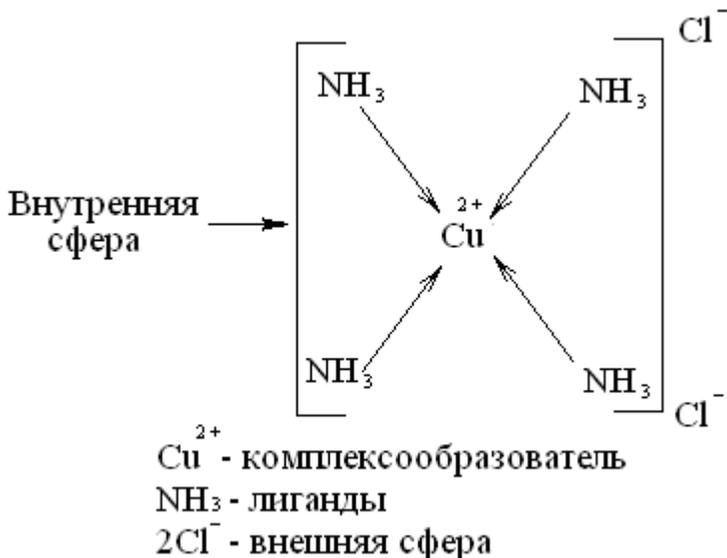
К комплексным соединениям Вернер относил наиболее устойчивые соединения высшего порядка. Вернер высказал предложение, что любой элемент после насыщения его обычных валентностей, способен проявлять еще и дополнительную валентность - координационную, за счет чего и образуются соединения высшего порядка.

Основу координационной теории Вернера составляют следующие положения:

1. Центральное место в комплексных соединениях занимает **комплексообразователь** - обычно положительно заряженный ион (чаще всего металл)
2. Вокруг комплексообразователя расположены или координированы **лиганды** (старое название адденды), т.е. ионы противоположного знака или нейтральные молекулы.
3. Комплексообразователь и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения.
4. Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют **внешнюю сферу** комплексных соединений.

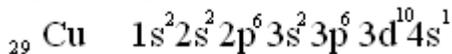
Согласно общепринятым обозначениям внутренняя сфера при написании отделяется от внешней квадратными скобками.

Так соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ может быть изображено:

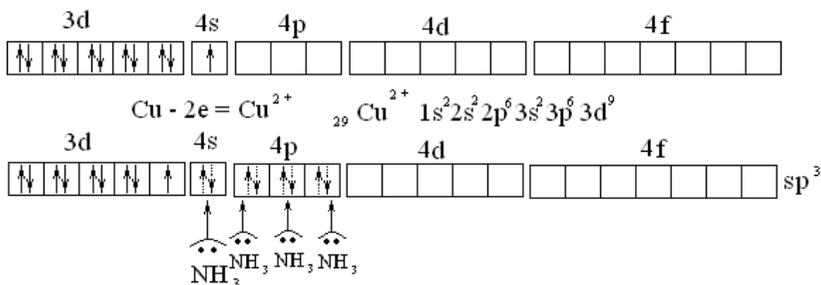


Рассмотрим строение комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с точки зрения метода валентных связей

1) электронная формулы атома и иона меди

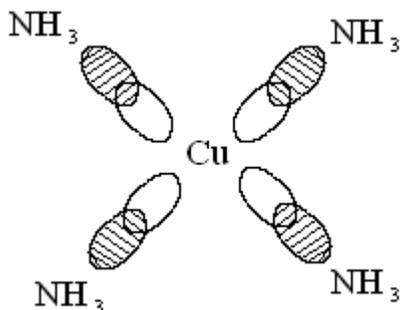


2) электронная схема атома и иона меди



В пределах валентного слоя у иона меди имеются пустые орбитали, которые и играют роль акцепторов электронных пар. 4s и 4p орбитали иона Cu^{+2} образуют 4 гибридные sp^3

орбитали. Перекрывание орбиталей центрального атома с орбиталями молекул аммиака можно упрощенно изобразить следующим образом:



Чаще всего роль комплексообразователей выполняют катионы переходных металлов (d-элементы, f-элементы, реже s и p). Число лигандов, располагающихся вокруг комплексообразователя, называется координационным числом. Чаще встречаются координационные числа 2, 4 и 6, что соответствует наиболее симметричной геометрической конфигурации комплекса – линейной (2), тетраэдрической (4), октаэдрической (6).

Способность к комплексообразованию уменьшается в следующем порядке: $f > d > p \gg s$.

Координационные числа некоторых ионов-комплексообразователей:

Cu^+ , Ag^+ , Au^+	2
Cu^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2} , Au^{+3}	4
Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Al^{+3}	6
Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}	8

Заряд комплексного иона численно равен суммарному заряду внешней сферы, но противоположен ему по знаку, и определяется как алгебраическая сумма зарядов

комплексообразователя и лигандов. Известно очень много комплексных соединений, гораздо больше, чем других неорганических соединений.

Вопрос 2. Основные типы комплексных соединений. Важнейшие бионеорганические комплексы.

Классификация их основывается на различных принципах.

1) По принадлежности к определенному классу соединений

а) Комплексные кислоты

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$ – хлористозолотая кислота

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ – кремнефтористоводородная кислота

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ – хлорплатиновая кислота

$\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ – хлорплатинистая кислота.

б) Комплексные основания

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – гидроксид диаминосеребра (I)

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ – гидроксид тетрааммино меди (II)

в) комплексные соли

$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ – хлорплатинит калия

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ – хлорплатинат калия

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия,
феррицианид калия

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (II) калия,
ферроцианид калия

2) по природе лигандов

а) аквакомплексы - лигандами являются молекулы воды.

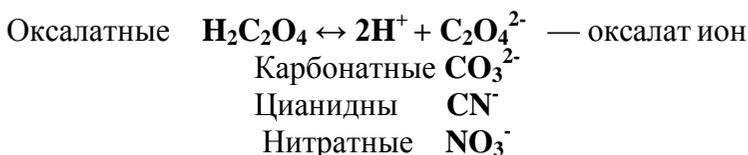
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$

б) аммиакаты - лигандами являются молекулы аммиака
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

в) гидроксокомплексы - соединения с OH^- - группами в виде лигандов.

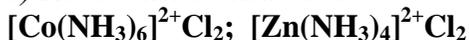


г) ацидокомплексы - содержат в качестве лигандов анионы различных кислот.



3) по знаку заряда комплекса

а) Комплексные катионы



б) Комплексные анионы



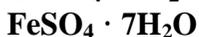
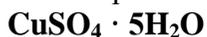
в) нейтральные комплексы - не имеют внешней сферы.



Более сложны **бикомплексы** - содержат комплексный катион и комплексный анион:



Особую группу составляют **сверхкомплексы**, в которых число лигандов превышает координационное число комплексообразователя:

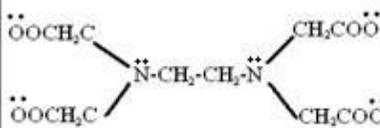


Для меди координационное число равно 4 и во внутренней сфере координировано 4 молекулы воды, пятая

присоединяется к комплексу при помощи водородных связей, и связана, поэтому менее прочно.

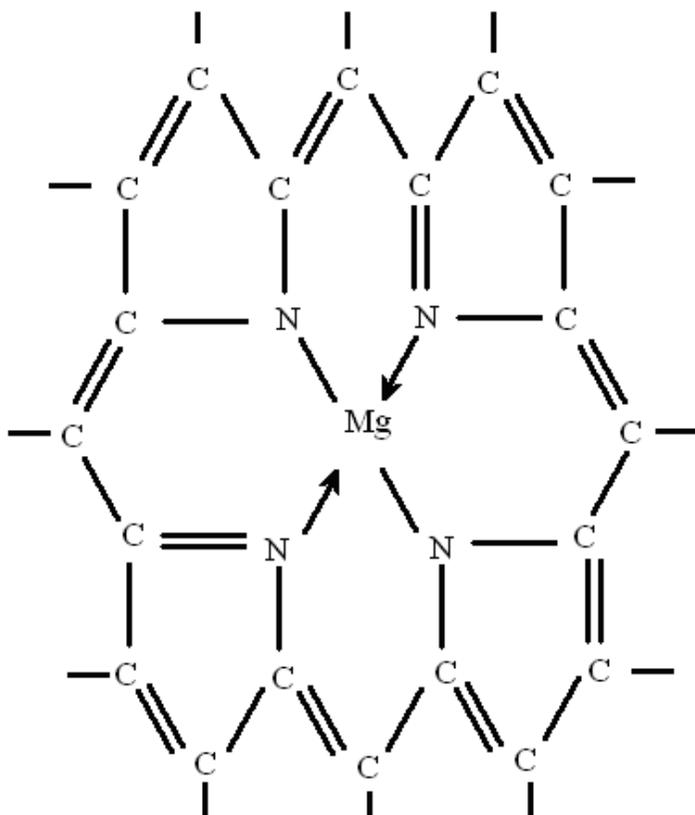
Дентантность (координационная емкость) лиганда - это число координационных мест, которое может занимать данный лиганд. Дентантность определяется числом донорных атомов, входящих в его состав. Лиганды, содержащие 2 и более донорных атомов называют полидентантными.

Число монодентантных лигандов в координационной сфере равно координационному числу комплексообразователя.

Полидентантные лиганды			
	лиганды	Обознач.	Дентантность
:OOC-COO:	оксалато	ox	2
$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	этилендиамин	en	2
$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	диэтилентриамин	dien	3
	этилендиамин-тетраацетато	ЭДТА	6

Многие комплексные соединения, содержащие полидентантные лиганды, являются **хелатами**. Лиганды захватывают комплексообразователь подобно клешне рака (греч. Chele – клешня).

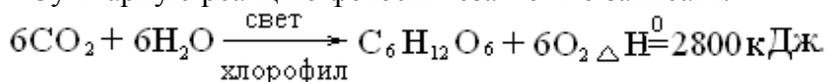
Лиганд присоединяется к комплексообразователю одновременно двумя типами связей- ионной и ковалентной, возникшей по донорно- акцепторному механизму (стрелка от донора к акцептору). Комплексообразователь как бы втянут внутрь лиганда, охвачен связями наподобие клешни рака, отсюда и название (хелат).



хлорофилл

Хлорофилл — комплексное соединение **магния**, придающее зеленый цвет листьям растений. Ион магния связан в порфириновом кольце с 4-мя атомами азота. При участии зеленого вещества хлорофилла - осуществляется процесс фотосинтеза: растения поглощают солнечную энергию и ассимилируют оксид углерода (IV) из воздуха и воду в углеводы и кислород.

Суммарную реакцию фотосинтеза можно записать:



Без хлорофилла жизнь на Земле невозможна. В результате фотосинтеза ежегодно образуется около 10^{12} кг. крахмала и выделяется в атмосферу примерно столько же кислорода.

Структура гемоглобина идентична, но комплексообразователем является железо.

Свободные ионы металлов в организме не существуют - это либо их гидраты, либо продукты гидролиза. В биохимических реакциях d-элементы наиболее часто проявляют себя как металлы - комплексообразователи. Лиганды - биологически активные вещества, органического характера или анионы неорганических кислот.

Наиболее известные металлоферменты: карбоангидраза, каталаза, карбоксипептидаза, пероксидаза и др.

Металлофермент	Ц а	Лиганды	Объект концентрации	Действие фермента
карбоангидраза	Zn(II)	Аминокислотные остатки	эритроциты	катализирует обратную гидратацию углекислого газа $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
каталаза	Fe(III)	Аминокислотные остатки, гистидин, пирозин	кровь	катализирует разложение пероксида водорода $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
оксиредуктаза	Cu(I)	Аминокислотные остатки	сердце, печень, почки	катализирует окисление с помощью молекулярного кислорода $2\text{H}_2\text{R} + \text{O}_2 = 2\text{R} + 2\text{H}_2\text{O}$
пируваткарбоксилаза	Mn(II)	Белки тканей	печень, щитовидная железа	усиливает действие гормонов. Катализирует процесс карбоксилирования пировиноградной кислоты.

Вопрос 3. Номенклатура комплексных соединений.

В настоящее время наиболее употребительны 2 номенклатуры К.С.: одна была разработана Вернером, другая — комиссией по номенклатуре неорганических соединений Международного союза по теоретической и прикладной химии. Названия К.С. образуются следующим образом:

- 1) сначала называют анион,
- 2) затем катион в родительном падеже и как у простых солей справа налево перечисляют все составные части.

Название комплексного катиона составляют так: сначала указывают число, (используя греческие числительные ди, три, тетра, гекса и т.д.) и названия нейтральных лигандов, вода - аква, аммиак - аммин, затем числа и названия отрицательно заряженных лигандов с окончанием «о» (Cl^- - хлоро, SO_4^- - сульфато, OH^- - гидроксо) последним указывают комплексобразователь, указывая степень его окисленности (в скобках римскими цифрами после названия комплексобразователя).

Название комплексного аниона составляют аналогично названию катиона, но степень окисленности комплексобразователя указывают перед его названием. Окончание у комплексного аниона «АТ».

Названия нейтральных комплексов образуют, так же как и катионов, но комплексобразователь называют в именительном падеже, а степень окисленности не указывают, т.к. она определяется электроотрицательностью комплекса.

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианноферрат (III) калия

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

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквааллюминия

$\text{K}[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3^0)_4\text{CO}_3]^+\text{Cl}^-$ – хлорид карбонато-тетраамминкобальта (III)

$\text{K}[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ – тетранитродиаминокобальтат (III) калия

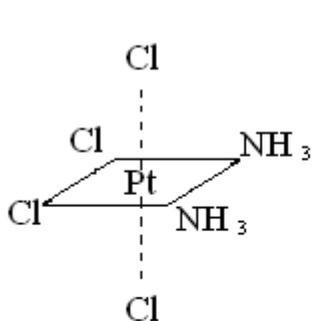
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0$ – тетрахлородиаммин платина

Вопрос 4. Изомерия комплексных соединений.

Изомеры — вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но разное строение. У комплексных соединений наиболее распространены следующие виды изомерии:

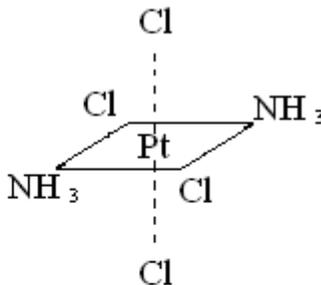
1) *Геометрическая (цис - транс) изомерия* обусловлена различными положениями лигандов относительно друг друга.

Например диамминтетрахлорплатина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0$



**цис-изомер
оранжевый**

(NH_3 по одну сторону)



**транс- изомер
желтый**

(NH_3 по разные
стороны)

2) *Гидратная* — обусловлена неодинаковым расположением молекул воды между внутренней и внешней сферами комплексных соединений:

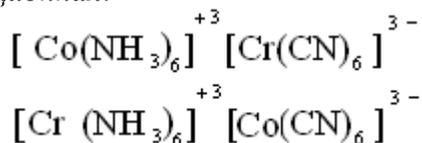


3) *Ионизационная* — неодинаковое распределение кислотных остатков (ионов) между внутренней и внешней сферами комплексных соединений:

$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ - сульфат пентаамминбромокобальта (III) - красно-фиолетовый.

$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ - бромид пентаамминсульфатокобальта (III) – красный

4) *Координационная*:



Вопрос 5. Природа химических связей в комплексных соединениях.

Развитие представлений о природе комплексных соединений тесно связано с созданием и развитием общей теории химической связи. Так в 20-х годах разработаны электростатические представления о химической связи в комплексах. В дальнейшем было разработано 3 квантовомеханических метода:

- 1) МВС
- 2) Теория кристаллического поля (ТКП)
- 3) ММО

Эти методы не являются противоположными друг другу, наоборот они дополняют друг друга, а зачастую приводят к одинаковым результатам.

Дадим объяснения химической связи в комплексах с помощью электростатических представлений. По простой электростатической модели, предложенной немцами Косселем и Магнусом (1916-1922), взаимодействие между комплексообразователем и ионными или полярными ли-

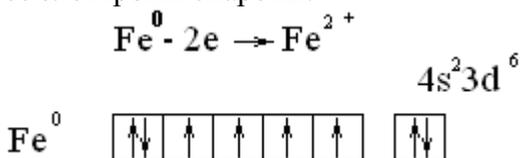
гандами подчиняется закону Кулона. Ион комплексообразователь притягивает к себе как ионы противоположного знака, так и полярные молекулы. С другой стороны, окружающие комплексообразователь частицы отталкиваются друг от друга, при этом энергия отталкивания тем больше, чем больше частиц группируется вокруг центрального иона.

Расчеты Косселя и Магнуса показали также, что при значительном увеличении числа лигандов силы отталкивания между ними настолько возрастают, что комплексы становятся непрочными. Так было найдено, что достаточно прочные комплексы с однозарядными ионами-комплексообразователями должны иметь координационные числа 2 и 3, с двухзарядными-4, с трехзарядными-4,6. Эти результаты близки к тому, что наблюдается в действительности.

Таким образом, электростатические представления указали в принципе причину образования комплексных соединений, позволили теоретически оценить их прочность и в первом приближении объяснить наблюдаемые координационные числа. Однако представления о комплексах как агрегатах, состоящих из недеформируемых заряженных сфер, является, конечно, очень грубой моделью и поэтому не может объяснить многих их особенностей. Так, электростатические представления не могут объяснить, почему ряд комплексов с координационным числом 4 имеет плоское строение (Комплексы Pd, Pt и др.). Согласно модели заряженных шаров, энергетически более выгодным является тетраэдрическое расположение 4-х лигандов вокруг комплексообразователя.

Указанная модель не объясняет магнитные свойства комплексных соединений. Вещества, имеющие неспаренные электроны парамагнитны, они втягиваются в неоднородное магнитное поле. Если все электроны спарены, вещество диамагнитно - оно отталкивается магнитом.

Согласно представлениям Косселя и Магнуса, взаимодействие ионов с лигандами не приводит к изменению электронного строения, число неспаренных электронов иона в комплексе должно быть таким же, как у свободного иона. Однако, опыт показывает, что в комплексах это число может быть иным, причем разным в зависимости от природы лигандов. Так, у иона Fe^{2+} имеется 4 неспаренных электрона, столько же их в комплексе – $[\text{FeF}_6]^{4-}$ однако в ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ все электроны спарены.



Не может она также объяснить, почему существуют комплексы с неполярными лигандами и комплексообразователи в нулевой степени окисления

МВС.

Очень наглядным способом описания комплексных соединений является МВС, предложенный и разработанный Полингом в 30-х годах, вскоре после создания квантовой механики.

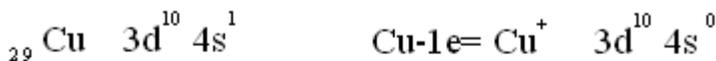
В основе метода лежат следующие положения:

- 1) Связь между комплексообразователем и лигандами донорно-акцепторная. Лиганды представляют электронные пары, а ядро комплекса- свободные орбитали. Мерой прочности связи служит степень перекрывания орбиталей.
- 2) Орбитали центрального атома, участвующие в образовании связи, подвергаются гибридизации. Тип гибридизации определяется числом, природой и электронной структурой лигандов. Гибридизация электронных орбиталей комплексообразователя определяет геометрию комплекса.

- 3) Дополнительное упрочнение комплекса обусловлено тем, что наряду с δ -связями могут возникать и π -связи. Это происходит, если занятая электронами орбиталь центрального атома перекрывается с вакантной орбиталью лиганда.
- 4) Исходя из заселенности орбиталей объясняются магнитные свойства.

Рассмотрим, как МВС описывает электронную структуру и свойства некоторых комплексов образованных металлами первого переходного ряда: медью, цинком.

Электронные структуры ионов, указанных металло-комплексобразователей:

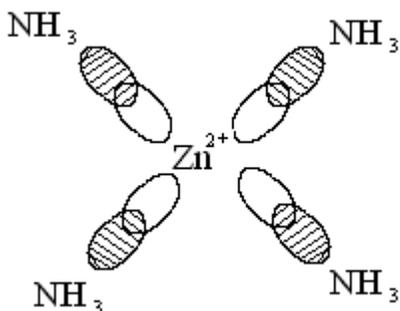


Cu

В пределах валентного слоя у иона меди имеются пустые орбитали, которые и играют роль акцепторов электронных пар. 4s и 4p орбитали иона меди образуют 2 гибридные sp орбитали.

Zn

Образуется 4 sp^3 гибридные орбитали. Перекрывание орбиталей центрального атома с орбиталями аммиака можно изобразить упрощенно:



При образовании комплекса распределение электронов на d-орбиталях комплексообразователя может оставаться таким же, как у изолированного иона, или испытывать изменения.

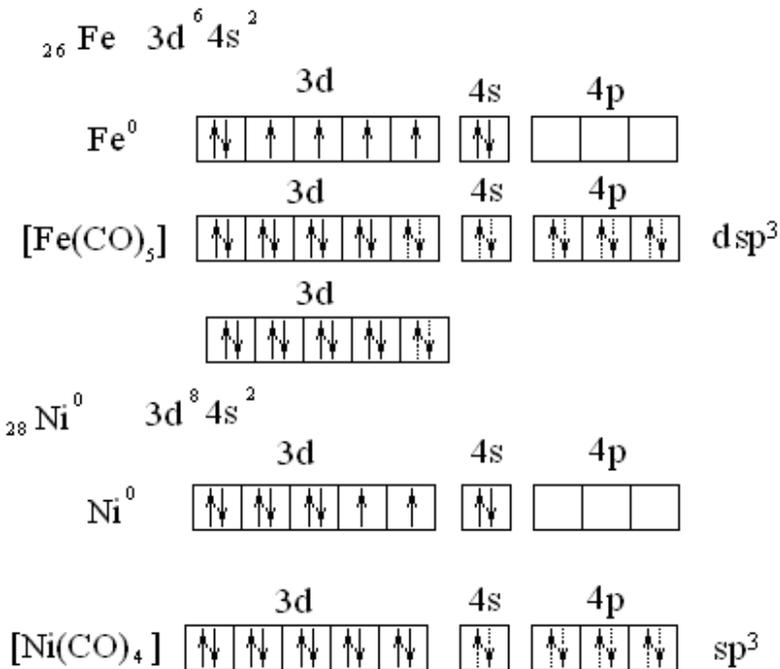
Собственные электронные пары комплексообразователя изображаем стрелками, а электронные пары лигандов, ответственные за донорно-акцепторные σ -связи - пунктирными стрелками.

	3d	4s	4p	4d	гибридизация	структура комплекса
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		sp	линейная
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		sp^3	тетраэдрическая
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		dsp^2	квадратная
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		sp^3	
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$		d^2sp^3	октаэдрическая

Электронные структуры комплексов правильно отражают их магнитные свойства. Так, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -диамагнитны, у них нет неспаренных электронов. В противоположность $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ - парамагнитен.

МВС дает возможность трактовать комплексы с нейтральными лигандами. Например, в карбонилах роль

комплексобразователей играют атомы переходных металлов с нулевой степенью окисления. Лигандами являются нейтральные молекулы оксида углерода(II). Карбонилы – диамагнитные вещества, поскольку все электроны металла спарены: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$; $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$;



Теория кристаллического поля (ТКП) - основывается на чисто электростатической модели. Однако в отличие от теории Коссея и Магнуса здесь рассматриваются изменения в электронных оболочках иона комплексобразователя, происходящие под действием лигандов. Свое название ТКП, получила в связи с тем, что первоначально она была применена для объяснения состояния ионов в кристаллах и затем перенесена на комплексы, в которых ионы так же, как и в кристаллах, окружены соседними частицами.

Согласно ТКП связь между ядром комплекса и лигандами чисто ионная или ион - дипольная. Ионная в смысле

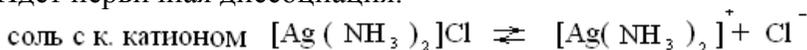
электростатического взаимодействия катиона-комплексообразователя и анионов - лигандов.

ТКП объясняет оптические и магнитные свойства соединений. Она применима в случае ионных комплексов. МВС - в случае ковалентных комплексов. ММО - применяется независимо от типа химической связи. Но этот метод математически сложен и ненагляден.

Спектр поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях обусловлен переходами электронов с одних энергетических уровней на другие. Спектр поглощения, а следовательно и окраска большинства комплексов d-элементов обусловлен электронными переходами с низшей d-орбитали на d-орбиталь с более высокой энергией.

Вопрос 6. Устойчивость комплексных соединений.

Комплексные соединения в растворе ведут себя как сильные электролиты, т.е. полностью диссоциируют на ионы. Идет первичная диссоциация.



Наряду с этим процессом хоть и в незначительной степени, происходит вторичная диссоциация внутренней сферы комплекса, т.к. комплексный ион является слабым электролитом.



Применим закон действующих масс, к равновесиям диссоциации слабых электролитов, получим выражения констант нестойкости комплексных ионов.

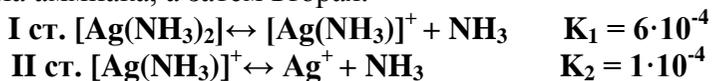
$$K_{\text{H}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{H}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 10^{-22}$$

Константа нестойкости есть мера прочности комплекса. Из 2-х приведенных комплексов более устойчив второй, ему отвечает меньшая K_{H} и меньшая равновесная концентрация ионов серебра в растворе. Константы нестойкости сведены в таблицы.

Вместо константы нестойкости иногда пользуются величиной обратной, называемой **константой устойчивости** $K_{\text{уст}} = 1/k_{\text{H}}$, или **константой образования комплекса**.

Важно отметить, что диссоциация комплексных ионов, аналогично слабым электролитам протекает ступенчато. Например: у комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ отщепляется сначала одна молекула аммиака, а затем вторая.



Произведения констант последовательных ступеней диссоциации дает полную константу нестойкости данного комплекса:

$$K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = K_1 \cdot K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$$

Целый ряд соединений, которые рассматриваются как комплексные имеет малоустойчивую внутреннюю сферу называются **двойными солями**. Их обозначают не так как комплексные, а как соединения молекул, например

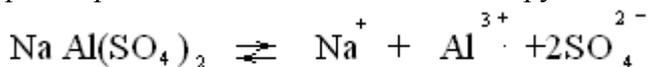


В ацидокомплексе связи между комплексообразователем и лигандами имеют ионный характер. Двойные соли отличаются от комплексных солей диссоциацией комплексного иона. У двойных солей диссоциация комплексного иона полная, а у комплексных солей-незначительная.

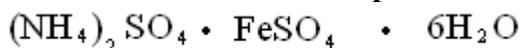
Получаются двойные соли посредством кристаллизации из растворов, содержащих указанные ионы.

Так например, из смеси растворов сульфатов натрия и алюминия при выпаривании кристаллизуется двойная соль $\mathbf{NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O}$, называемая алюмо-натриевыми квасцами.

При растворении в воде эта соль диссоциирует на ионы



К двойным солям относится **соль Мора**



Двойной хлорид калия и меди

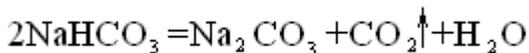


Двойными солями называются продукты замещения атомов водорода в кислотах на два различных катиона.

Одной из самых характерных особенностей химии комплексных соединений является глубокое различие между свойствами простого иона и иона, окруженного лигандами. Ион в растворе, гидратированный отличается от иона-комплексообразователя. Например, в растворе соли $\mathbf{CuCl_2}$, ион $\mathbf{Cu^{+2}}$ гидратирован, связан с молекулами воды, но если заменить молекулы воды на молекулы аммиака, то получится комплекс темно синего цвета со свойствами, которых нет у гидратированного иона. Гидратированные ионы $\mathbf{Cu^{2+}}$ слабо

окрашены, легко взаимодействуют с ионами карбоната, образуя осадок карбоната меди, практически не реагируют с целлюлозой, а вот комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с ионами CO_3^{2-} осадка не образуют, а целлюлозу (например вату) в щелочной среде растворяют (на этом основан один из способов получения искусственного шелка).

Различные свойства комплексные ионы имеют и в живых организмах. Гидратированные ионы цинка не влияют на разложение кислых солей угольной кислоты, а комплексное соединение цинка (фермент карбонатгидраза), содержащееся в крови ускоряет распад гидрокарбонатов и выделение из крови в легкие диоксида углерода:



Не будь этого комплекса в организме, мы не могли бы дышать, т.к. освобождение крови от углекислоты проходило бы слишком медленно.

Роль комплексных соединений в живых организмах очень велика. Можно сказать, что почти все ионы, присутствующие в молекулах биологического происхождения $\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mo}, \text{Mn}$ – «закомплексованы». В 50-х годах 20 века образован новый раздел химии - биохимия, изучающая комплексы ионов металлов с белками, нуклеиновыми кислотами, липидами и низкомолекулярными природными веществами. Ее практическое применение связано с синтезом фармакологических препаратов, действие которых обусловлено комплексными ионами металлов.

Учебное издание

Апанович Зинаида Васильевна

Комплексные соединения

Методические указания

Ст. корректор Ж.И. Бородина
Компьютерная верстка: З.В. Апанович

Подписано в печать 15.10.2007
Формат 60 x 84/16. Бумага офсетная. Гарнитура. Таймс.
Печать. Riso. Усл. печ. л. 8,25. Уч.-изд. л. 9,14
Тираж 200 экз. Заказ №

Учреждение образования
«Гродненский государственный аграрный университет»
Л.И. № 02330/0133326 от 29. 06. 2004.
230008, г. Гродно, ул. Терешковой, 28

Отпечатано на технике издательско-полиграфического отдела
Учреждения образования «Гродненский государственный аграрный университет»
230008, г. Гродно, ул. Терешковой, 28