

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

В.Н. Семенов, С.Ю. Васильева, А.Ю. Завражнов

# **ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

Воронеж  
Издательский дом ВГУ  
2016

## Содержание

1. Основные понятия и определения .....	4
2. Номенклатура координационных соединений .....	7
3. Классификация комплексных соединений.....	10
4. Изомерия комплексных соединений.....	12
5. Химическая связь в координационных соединениях.....	17
5.1. Электростатическая теория.....	17
5.2. Метод валентных связей .....	18
5.3. Теория кристаллического поля .....	21
5.4. Метод молекулярных орбиталей.....	27
6. Устойчивость координационных соединений .....	30
7. ПРИЛОЖЕНИЕ. Математическое моделирование процессов комплексобразования .....	34

комплексного соединения. Кроме того, во внутреннюю сферу входит один хлорид-ион, не осаждаемый  $\text{AgNO}_3$ . Следовательно, состав внутренней сферы соответствует формуле  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ . Во внешней сфере находятся два хлорид-иона, компенсирующие заряд внутренней сферы комплекса:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

**Пример 2.** Вычислите заряды следующих комплексных ионов, образованных хромом (III): а)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ ; б)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ ; в)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ .

*Решение.* Заряд иона хрома (III) принимаем равным +3, заряд молекулы воды равен нулю, заряды хлорид- и оксалат-ионов соответственно равны -1 и -2. Составляем алгебраические суммы зарядов для каждого из указанных соединений: а)  $+3+(-1) = +2$ , б)  $+3+2(-1) = +1$ , в)  $+3+2(-2) = -1$ .

### Контрольные вопросы и задания

1. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины:  $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ;  $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ;  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . Координационное число платины (+4) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из них является комплексным неэлектролитом?

2. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта:  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ;  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ;  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . Координационное число кобальта (+3) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

3. Из раствора комплексной соли  $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$  нитрат серебра осаждает весь хлор в виде хлорида серебра, а из раствора соли  $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  – только  $\frac{1}{4}$  часть входящего в ее состав хлора. Напишите координационные формулы этих солей, определите координационное число платины в каждой из них.

4. Известны две комплексные соли кобальта, отвечающие одной и той же эмпирической формуле  $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ . Различие между ними проявляется в том, что раствор одной соли дает с  $\text{BaCl}_2$  осадок, но не образует осадка с  $\text{AgNO}_3$ , другая соль с  $\text{AgNO}_3$  дает осадок  $\text{AgCl}$ , а с  $\text{BaCl}_2$  осадка не дает. Напишите координационные формулы обеих солей и уравнения их диссоциации на ионы.

5. Укажите комплексообразователь, его степень окисления и координационное число в комплексных соединениях: а)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; б)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; в)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ; г)  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ ; д)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ; е)  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ .

6. Укажите комплексообразователь, его степень окисления и координационное число в комплексных ионах: а)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^+$ ; б)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ ; в)  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ; г)  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ; д)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$ ; е)  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^+$ .

7. Найдите заряды комплексных частиц и укажите среди них катионы, анионы и неэлектролиты:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ .

8. Определите степень окисления комплексообразователя в следующих комплексных ионах:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^+$ ,  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

9. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений серебра:  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ;  $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$ ;  $\text{AgNO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$ . Координационное число серебра (+1) равно двум. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

10. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта:  $3\text{NaNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$ ;  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$ . Координационное число кобальта (+3) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

11. Укажите внутреннюю и внешнюю сферы, комплексообразователь, лиганды, степень окисления и координационное число комплексообразователя, емкость лигандов в следующих комплексных соединениях:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{F}$ .

12. Укажите внутреннюю и внешнюю сферы, комплексообразователь, лиганды, степень окисления и координационное число комплексообразователя, емкость лигандов в следующих комплексных соединениях:  $\text{K}[\text{Rh}(\text{PO}_4)_2]$ ,  $\text{Na}_3[\text{SnCl}_7]$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{NO}_3]\text{SO}_4$ .

13. Представьте перечисленные ниже молекулярные соединения в виде комплексных солей: а)  $\text{KCN} \cdot \text{AgCN}$ ; б)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ; в)  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; г)  $2\text{KCN} \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2$ ; д)  $2\text{KCNS} \cdot \text{Co}(\text{CNS})_2$ ; е)  $2\text{KJ} \cdot \text{HgJ}_2$ .

## 2. Номенклатура координационных соединений

Номенклатуру комплексных соединений разрабатывает Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC). Согласно разработанной номенклатуре формулу комплекса записывают в квадратных скобках и первым ставят символ комплексообразователя. После него пишут формулы анионных лигандов в алфавитном порядке, дальше формулы катионных и нейтральных лигандов. Название комплексного катиона записывают одним словом. Вначале перечисляют анионные лиганды, затем нейтральные (табл. 2, 3). Количество тех или иных лигандов в координационной сфере комплекса указывают префиксами *ди-*, *три-*, *тетра-* и т.д. В случае сложных лигандов или тех, которые уже содержат в названии префиксы, используют *бис-*, *трис-*, *тетраakis-*, *пентаkis-* и т.д. Например:

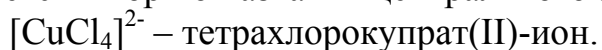
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – дихлородиаминплатина (II);

$[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_2\text{Cl}_2]$  – дихлоробис(триметилфосфин)платина (II).

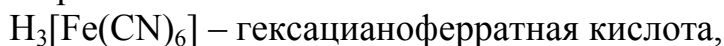
Обычно в названиях катионных и нейтральных комплексов используют русские названия центральных атомов: медь, серебро, железо. Однако IUPAC рекомендует применять латинские названия. Например:

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – гексаакваферрум(II)-ион (гексаакважелезо(II)-ион).

В названия анионных комплексов вводят суффикс *-ат*, который добавляется к корню названия центрального атома. Например:



Комплексными могут быть кислоты и основания. В случае названия кислот вводится слово кислота, а в название оснований – слово гидроксид. Например:



Т а б л и ц а 2

*Рекомендованные названия анионных и нейтральных лигандов*

Формула	Анион	Лиганд	Формула	Анион	Лиганд
$\text{F}^-$	Фторид	Фторо	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Оксалат	Оксалато
$\text{Cl}^-$	Хлорид	Хлоро	$\text{SO}_4^{2-}$	Сульфат	Сульфато
$\text{CN}^-$	Цианид	Циано	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Тиосульфат	Тиосульфато
$\text{SCN}^-$	Тиоционат	Тиоциано	$\text{S}^{2-}$	Сульфид	Сульфидо
$\text{OH}^-$	Гидроксид	Гидроксо	$\text{CO}$	–	Карбонил
$\text{O}^{2-}$	Оксид	Оксо	$\text{H}_2\text{O}$	–	Аква
$\text{NO}_3^-$	Нитрат	Нитрато	$\text{NH}_3$	–	Амин
$\text{NO}_2^-$	Нитрит	Нитро	$\text{PH}_3$	–	Фосфин
$\text{N}_3^-$	Азид	Азидо	$\text{C}_6\text{H}_6$	–	Бензол
$\text{CO}_3^{2-}$	Карбонат	Карбанато			

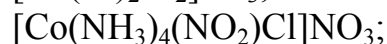
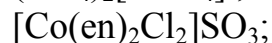
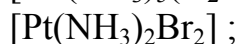
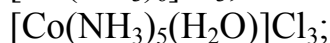
Т а б л и ц а 3

*Сокращенные обозначения и названия распространенных лигандов*

Обозначение	Название
Насас	Ацетилацетон
Ср	Циклопентадиенил
Py	Пиридин
Pip	Пиперидин
An	Ацетонитрил
Bu	Бутил
Ph	Фенил
TM или $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	Тиокарбамид
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Карбамид
En	Этилендиамин
Dipy	Дипиридил

### Контрольные вопросы и задания

1. Назовите соединения





2. Напишите формулы комплексов:

- (1) Гексацианоферратная (II) кислота;
- (2) Тетракарбонилникель;
- (3) Хлоропентаамминхром (III) хлорид;
- (4) Трихлороди(карбамид)купрат (II) – ион;
- (5) Дихлоро-бис(пиридин)цинк;
- (6) Гексахлородиалюминий;
- (7) Гексаамминхром(III) нитрат;
- (8) Нитроцианобис(этилендиамин)платина (IV) гидроксид.

3. Определите степень окисления комплексообразователя и назовите комплексные соединения:

- |                      |                              |
|----------------------|------------------------------|
| а) $K_2[SiF_4]$ ;    | г) $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$ ;      |
| б) $K[AuCl_4]$ ;     | д) $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ ;  |
| в) $K_3[Fe(CN)_6]$ ; | е) $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ . |

4. Определите степень окисления комплексообразователя и назовите комплексные соединения:

- |                       |                             |
|-----------------------|-----------------------------|
| а) $Na_2[PtCl_4]$ ;   | г) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ;     |
| б) $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ; | д) $[Cr(NH_3)_4CO_3]Cl$ ;   |
| в) $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ; | е) $[Pt(NH_3)_2(C_2O_4)]$ . |

5. Определите степень окисления комплексообразователя и назовите комплексные соединения:

- |                             |                              |
|-----------------------------|------------------------------|
| а) $Ca[PtCl_6]$ ;           | г) $[Co(NH_3)_4(CNS)_2]Cl$ ; |
| б) $Zn[Ni(CN)_4]$ ;         | д) $K_3[AsS_4]$ ;            |
| в) $[Cu(H_2O)_4](NO_3)_2$ ; | е) $[Pt(NH_3)_2]Br_4$ .      |

6. Напишите координационные формулы комплексных соединений:

- а) дицианоаргентат (I) натрия;
- б) гексанитрокобальтат (III) калия;
- в) хлорид гексаамминникеля (II);
- г) гексацианохромат (III) калия;
- д) бромид гексаамминкобальта (III);
- е) нитрат дибромотетрааквахрома (III);
- ж) сульфат аквапентаамминникеля (II).

7. Дайте названия следующим комплексным соединениям:  
[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], [Cr(CO)<sub>6</sub>], H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], K[ReF<sub>7</sub>],  
Ba[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl]Cl<sub>2</sub>,  
K[Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

### 3. Классификация комплексных соединений

Классификация комплексных соединений возможна по различным критериям и самым разным признакам. В основу классификации координационных соединений по составу, строению координационной сферы (молекулярный уровень организации) следует положить природу центрального атома и лигандов, характер связи между ними. Эти факторы определяют, в первую очередь, свойства соединений.

**1. Одноядерные соединения** с положительной степенью окисления центрального атома

✓ **Ацидокомплексы** – это комплексы, в которых лигандами являются кислотные остатки. Их подразделяют на комплексы, в которых лиганды:

– связанные с центральным атомом, являются идентичными, их называют *гомолептическими*. Например, K<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>], Na<sub>3</sub>[Cr(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].

– связанные с центральным атомом, являются разными анионами, их называют *гетеролептическими*. Например, K<sub>3</sub>[Cr(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CN)<sub>3</sub>], Na<sub>2</sub>[Be(NO<sub>2</sub>)F<sub>3</sub>].

На наш взгляд все-таки наиболее уместно классифицировать также комплексные соединения более просто, как предлагал Ю.Н. Кукушкин. Комплексы, во внутренней сфере которых находятся различные лиганды, называются смешанными (неоднородными). Если во внутренней сфере находятся одинаковые лиганды, такие координационные соединения называют однородными.

✓ **Гидроксокомплексы** – комплексы, в которых лигандами являются гидроксид-ионы. Например, K<sub>3</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>], Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>].

✓ **Соединения с нейтральными лигандами** – комплексы, в которых лигандами являются молекулы воды, аммиака, фосфинов и др. Например, [Cr(CO)<sub>6</sub>] – карбонильные, [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> – аква.

**2. Полиядерные соединения** – соединения, которые содержат два и более центральных атома, связанных между собой мостиковыми лигандами. К полиядерным относят соединения, содержащие ячейки из непосредственно связанных атомов металлов, обычно называемых кластерами. Различают гомо- и гетеролитические полиядерные соединения. Например,

