

# Īss ievads komplekso savienojumu teorijā

S a r a k s t ī j i s  
Dr. chem. M. Straumanis  
Latvijas Universitātes privātdocents

R i g ā

1935

---

A u t o r a i z d e v u m s

## **PRIEKŠVĀRDS.**

Šis īsais ievads komplekso savienojumu teorijā ir izvilkums no speciāla papildu kursa neorganiskā ķīmijā, kuŗš ik otro gadu tiek lasīts Latvijas Universitātes ķīmijas fakultātes studentiem. Izvilkums ir domāts kā palīga līdzeklis tiem, kuŗi gatavojas gala pārbaudījumam neorganiskā ķīmijā.

**M. Straumanis.**

# 1. KAMDEĻ BIJA VAJADZIGA JAUNA NEORGANISKO SAVIENOJUMU UZBŪVES TEORIJA?

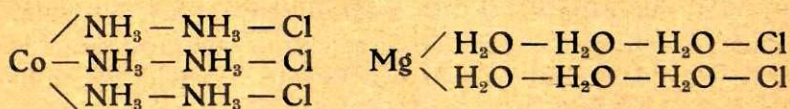
Ķīmisko savienojumu uzbūves formulām jāattēlo pēc iespējas sīki šo savienojumu ķīmiskās un arī fizikāli-ķīmiskās īpašības. Tāpēc uzbūves formulas nevar sakombinēt no atsevišķiem šo savienojumu atomiem, ievērojot tikai pēdējo vērtību, bet sevišķa vērība jāpiegriež tam, lai no attiecīgās formulas pareizi varētu nolasīt par piem. savienojuma sadalīšanās iespējamības zem siltuma, dažādo reaģentu, elektriskās strāvas u. t. t. iespaida; lai varētu redzēt savienojuma sintezes iespējamību, viņa iedarbību uz citiem savienojumiem, viņa izturēšanos dažādos šķīdinātājos u. t. t. Šīs prasības, kuŗas uzstāda uzbūves formulām, ir augstas, un tādas formulas patiesībā ir ideāls, kuŗu mēs cenšamies sasniegt. Šim ideālam tuvāk ir pienākušas organisko savienojumu uzbūves formulas, un no viņām pratējs šo to jau var nolasīt. Turpretīm neorganisko savienojumu formulas ir „maz izteiksmīgas“; šeit attiecīgās simbolikas vēl trūkst un tā jāizstrādā. Ko par piem. mums dod  $MgCl_2$

uzbūves formula  $Mg \begin{matrix} \langle \\ Cl \\ Cl \end{matrix}$ ? Viņa nedod daudz: ar viņas

palīdzību mēs varam drusku labāki saprast magnija chlorīda saistīšanos ar ūdeni, nekā lietojot formulu  $MgCl_2$ ; mēs varam drusku labāki izprast šī savienojuma pakāpenisko dissociāciju ūdens šķīdumā; mēs redzam, ka Mg šinī savienojumā ir divvērtīgs, un tā kā Mg augstākā vērtība ir 2, tad pēc agrākās valenču teorijas bija sagaidāms, ka  $MgCl_2$  sev nekādus atomus un atomu grupas vairs pievienot nevarēs, jo Mg visas savas vērtības izlietojis, viņš šinī savienojumā ir, kā saka, „piesātināts“. Bet vai tas atbilst īstenībai? Sildot kristalizēto  $MgCl_2$  redzam, ka viņš atdala ūdeni! Analīze rāda, ka uz vienu atomu Mg nāk veselas 6 molekulas ūdens. Tā tad faktiski kristalizētās sāls sastāvs ir  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Un te jau tūlī ir redzama parastās uzbūves formulas nepilnība jeb nepilnīgā

simbolika: neskatoties uz to, ka savienojumā  $Mg \begin{matrix} \langle \\ Cl \\ Cl \end{matrix}$

magnijs ir sasniedzis savu augstāko vērtību un tā tad visus saistīt spējīgos spēkus ir izlietojis, viņš vēl spēj piesaistīt 6 ūdens molekulas. Bet kā gan jāraksta šāda savienojuma uzbūves formula? Uz šo jautājumu neviens ķīmiķis līdz 1891. gadam nevarēja atbildēt. Un tomēr jautājums bija ļoti spiedošs, jo pie katra neorganiska savienojuma ķīmiķi atdūrās uz līdzīgas problēmas: bija pazīstams ne tikai saistītais ūdens, kuŗu varēja pierādīt kristalizēto savienojumu lielākā daļā, nosaucot viņu tamdēļ par „kristalizācijas ūdeni“, bet bija zināms arī liels skaits savienojumu, kas ūdens šķīdumos saistīja citas neitrālas molekulas, pie kam šo molekulu īpašības pazuda. Tā par piem.  $\text{CoCl}_3$  ūdens šķīdumos ir spējīgs saistīt 6 molekulas  $\text{NH}_3$  un tāds  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ -šķīdums neuzrāda vairs nedz  $\text{CoCl}_3$ , nedz  $\text{NH}_3$  īpašības: tam ir sāļaina garša, tas ir diezgan pastāvīgs un cietā veidā dzeltēns. Ir radies jauns savienojums, neskatoties uz to, ka Co un N valences parastā nozīmē visas bija izlietotas; arī augstākā vērtībā šie savienojumi nav pārgājuši, jo var pierādīt, ka savienojumā  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  Co ir 3-vērtīgs un ammonjaks viņā atrodas savā parastā veidā. Vecā Kekulé valenču teorija, kuŗa, balstoties uz lielajiem panākumiem organiskā ķīmijā (par konstanto oglekļa četrvērtīgumu), aizstāvo elementu pastāvīgu vērtību visos savienojumos, nonāca ļoti grūtā stāvoklī. Pēc šīs teorijas atoms, kuŗa visas valences saistītas (tas ir tāds, kas sasniedzis savu maksimālo vērtību), vairs citus atomus un atomu grupas nespēj sev pievienot. Bet no abiem augšā minētiem piemēriem redzams, ka tādi savienojumi ir iespējami un pie tam vēl ir samērā pastāvīgi. Vecā valenču teorija tādiem savienojumiem pie rakstīja tā saucamās ķēžu formulas (pēc *Blomstrand'a*):



Tomēr šinī gadījumā Kekulé jau drusku atkāpās no savas mācības sastingušās formas, šķirodams savienojumus, kuŗi rodas tieši elementiem savienojoties ( $\text{MgCl}_2$ ),

no tiem, kuŗi rodas molekulām saistoties ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ;  $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ ). Pēdējā gadījumā molekulu starpā darbojoties spēki, kuŗus vēlāk nosauca par papildu valenču spēkiem; tie ir spēki, kuŗi vēl paliek katram atomam pāri, kad parastās vērtības jau izlietas<sup>1)</sup>. Tas bija milzīgs solis uz priekšu; neskatoties uz to, augšā minētās formulas nav pareizas, jo viņas neizteic attiecīgo savienojumu ķīmisko un fizikāli-ķīmisko izturēšanos.

Šķirošana galvenās un papildu jeb blakus valencēs vēlāk tomēr noveda pie jauniem sarežģījumiem un stipri kavēja neorganiskās ķīmijas attīstību. Beidzot Alfrēds Werner's, balstoties uz veselu rindu eksperimentālo faktu, nāca pie slēdziena, ka nepastāv principiāla starpība starp papildu un galveno valenču spēkiem<sup>2)</sup>. Šos jaunos uzskatus Verner's sāka iztīrāt ar darbu „Theorie der Affinität und Valenz“ (1891. g.)<sup>3)</sup> un beidzot savu mācību sīki apskatīja grāmatā „Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie“ (1905. g.). Līdz ar to neorganiskā ķīmija iegāja jaunā, ļoti sekmīgā attīstības posmā.

Ja neatzīst starpību starp galvenām un blakus valencēm, tad arī atkrīt starpība, kuŗa pastāv starp zemākās kārtības savienojumiem, tas ir tādiem, kuŗi rodas sintezē no elementiem ( $NaCl$ ,  $HCl$ ,  $MgCl_2$ ) un augstākās kārtības savienojumiem (tie rodas zemākās kārtības savienojumiem savienojoties savā starpā:  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ ,  $CuCl \cdot 2HCl$ ,  $HgJ_2 \cdot 2KJ$ ). No tā atkal seko, ka visiem neorganiskiem savienojumiem jābūt uzbūvētiem pēc vienādiem pamata principiem, un uzbūves formulām tamdēļ jābūt tādām, kas tuvāk piesliecas īstenībai nekā parastās un ķēžu formulas. Līdz ar to rodas izdevība apskatīt visus neorganiskos savienojumus

1) Minētos savienojumos  $NH_3$  turas savā starpā un pie  $Co$ ,  $H_2O$  pie  $Mg$  ar papildu valenču palīdzību.

2) Šim uzskatam tomēr viscauri arī šodien vēl nepiekrīt, bet gan piekrīt tam, ka izcelšanās cēlonis visiem valenču spēkiem ir tas pats (Ephraim'a uzskats).

3) A. Werner, Vierteljahrschr. d. Züricher Naturf. Ges. 36, 1. 1891.

no viena viedokļa. Un šeit vislielākie nopelni atkal pieder Verneram, kurš augšā minētos darbos parādīja, kā stādīt sev priekšā augstākās kārtības jeb komplekso savienojumu uzbūvi. Verner's gan attiecināja savu mācību galvenā kārtā tikai uz šiem augstākās kārtības savienojumiem; bet tagad, šai mācībai tālāk attīstoties, var teikt, ir maz tādu savienojumu, uz kuriem tā nebūtu attiecināma, jo maz ir tādu savienojumu, kuri nebūtu kompleksi. Pat tāda vienkārša sāls, kā  $\text{NaCl}$ , arī viņa ir komplekss savienojums, ja viņu apskata cietā veidā, jo visas molekulas šeit turas kopā sastādīdamas kompleksus  $\text{NaCl}_6$  un  $\text{Na}_6\text{Cl}$ , līdz ar to izveidodamas  $\text{NaCl}$  režģi. Verner'a teorija ir tamdēļ uzskatāma kā liels solis uz priekšu neorganiskās ķīmijas attīstībā, un tāpēc katram ir jāzin un jāsaprot šīs ļoti aptverošās un skaistās teorijas principi.

## 2. KOORDINĀCIJAS SKAITLIS.

Kamēr Kekulé skolas piekritēji veda niknu, bet gan drīz neauglīgu cīņu ar saviem pretiniekiem par to, vai atomu vērtība savienojumos ir konstanta vai ne, vai par piem. fosfora pentachloridā fosfors uzskatāms par 3-vērtīgu vai ne (Kekulé uzskatīja  $\text{PCl}_5$  par augstākās kārtības savienojumu un rakstīja  $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ , kur fosfors bija tikai 3-vērtīgs), tikmēr Verner's izeju redzēja citā virzienā.

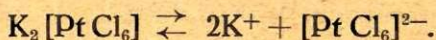
Viņš pieņēma, ka sāls šķīdumos, par piem.  $\text{PtCl}_4$ -šķīdumā, metalla ionu  $\text{Pt}^{\dots}$  jeb  $\text{Pt}^{4+}$  var iedomāties, ka tas atrodas telpā un no šā iona kā centra, pateicoties viņa augstam pozitīvam uzlādējumam, uz visām pusēm iziet spēki, kuri vienmērīgi sadalās ap visa iona apkārtni. Verner's neiztīrā tuvāk šo spēku dabu, tāpat viņu neinteresē iona vai atoma uzbūve, viņa teorija ir tīri formāla. Ir skaidrs, ka tāds spēku centrs, kāds ir ions, iedarbosies uz visiem ioniem un arī neutrālām molekulām, kuŗas atrodas viņa tuvumā. Paliekot pie  $\text{PtCl}_4$ -šķīduma, kuŗam vēl

pielikts klāt pietiekošā daudzumā HCl jeb KCl,  $Pt^{4+}$  iedarbosies uz Cl-ioniem tos pievelkot, platīnas ioni turpretīm savstarpīgi atgrūdisies un sadalīsies vienmērīgi pa visu šķīdumu. Cl-ioni pie tam tik tālu tuvināsies Pt-ioniem, kamēr viņu darbības sfairas saskārsies, tas ir, tik tuvu, kamēr abu ionu elektronu čaulas sāks viena uz otru darboties atgrūžoties. Tagad paceļas jautājums, cik ionu tāds platīnas ions spēj saistīt jeb grupēt ap sevi? Te nu nāk Vernera ideja, kuŗa radikāli atšķiras no visiem līdzšinējiem uzskatiem. Viņš saka, ka Cl-ionu skaits, kuŗš tiks saistīts no platīnas iona, atkarājas no tam, cik daudz telpas būs ap platīnas ionu. Un te nu izrādījās, ka 6 Cl-ioni pilnīgi aizņem visu telpu ap Pt-ionu, jeb kā saka, aizsedz to pilnīgi. Tā tad šķīdumā peldēs kompleksi, kur ap katru Pt-ionu grupēsies, darbības sfairām saskaroties, 6 Cl-ioni. Kompleksa uzlādējums pie tam būs 2-kārt. negatīvs, jo viņā divi negatīvi lādiņi būs pārsvarā:  $[PtCl_6]^{2-}$ . Platīnas ions var saistīt ne tikai negatīvos ionus, bet arī neutrālas molekūlas, kā  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , u. t. t., pie kam arī pa lielākai daļai sešas. Ar to centrālā iona iedarbības spēja tomēr nav izsmelta, viņš bez šīm 6-ām grupām vēl var saistīt ļoti daudz citas, bet tā kā telpa cieši ap viņu pirmā sfairā jau aizņemta (ar 6-ām daļiņām), tad saistīšana var notikt tikai tālāk otrā sfairā. Pievilkšanas spēki, kuŗus izstaro centrālais ions, ātri krīt ar atstatumu, un tamdēļ indivīdi, kuŗi atrodas otrā sfairā, būs ļoti vāji saistīti ar centrālo ionu un ūdens šķīdumos parasti dissociēs nost. To indivīdu skaitu (ioni, molekūlas), kuŗus kāds ions ir spējīgs pie sevis saistīt pirmā sfairā, sauc par attiecīgā iona koordinācijas skaitli, bet pašu ionu par centrālo atomu (c. a.)<sup>4)</sup>. Ja saka, ka platīnai kādā savienojumā ir koordinācijas skaitlis 6, tad tas nozīmē, ka centrālatoms Pt ir saistījis 6 indivīdus, tas ir,

4) Centrālais atoms parasti nav atoms, bet ions, tomēr nosaukums centrālais atoms ir literatūrā ieviesies, kamdēļ viņu arī šur tur vēl paturēsim.

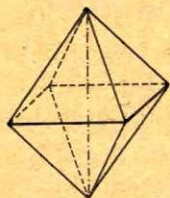
ap platīnas atomu vislabākā gadījumā ir telpas 6-iem attiecīgiem individiem jeb ligandiem.

Simbolizējot kompleksus rakstiski, mēs liekam ligandus, kuŗi saistīti pie c. a. pirmā sfairā kantainās iekavās un ārpus iekavām lādiņu pārākumu, kuŗš rezultē kompleksam sastādoties, pie.  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Ārpus iekavām bez tam nāk ioni, kuŗi pie kompleksa turas vājāki, tas ir, otrā sfairā saistītie. Tā kā komplekss  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  ir divkārt negatīvs, tad viņš pie kristalizācijas no ūdens šķīduma piesaista sev vēl divus pozitīvus ionus (tādiem šķīdumā arvien jābūt). Tā rodas kompleksi savienojumi, par piemēru  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  vai  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ . Tie, kā jau minēts, ūdens šķīdumos atkal sadalās par ioniem:



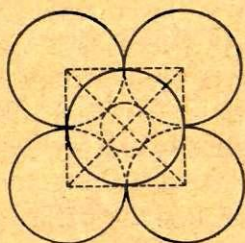
Tālāk, zināms, rodas jautājums, kā šie 6 Cl-ioni sakārtoti ap Pt-c. a.? Verners ar ģeniālu intuīciju paredzēja, ka sakārtojumam jābūt telpā un ne plāksnē. Tomēr tam bija vajadzīgi pierādījumi, kuŗus viņš, kā vēlāk būs redzams, arī atrada. Nav grūti stādīties priekšā, ka Cl-ionu centriem — visus ionus iedomājas kā lodes — jānāk oktaēdra stūros, ja pieņem, ka no c. a. izejošie pievilkšanas spēki sadalās telpā vienmērīgi. Cl-ioni tamdēļ būs novietoti vienmērīgi ap c. a., saskaroties savām darbības virsmām.

Zīm. 1, 1a un 1b rāda kompleksa  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  telpisko uzbuvi.



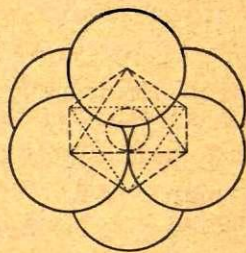
Zīm. 1.

$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ —komplekss. Oktaēdra stūros atrodas ionu smaguma punkti.



Zīm. 1a.

Tas pats, bet ionu darbības virsmas atzīmētas; skats no augšas.

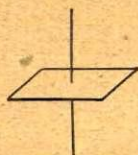


Zīm. 1b.

1a. skats no sāniem.

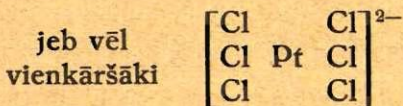


Tā arī būs  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  uzbūves formula, kuŗu atšķirībā no parastajām formulām nosauc par koordinācijas formulu. Tomēr arvien zīmēt oktaēdru ir neērti un tamdēļ kompleksa uzbūvi var izteikt arī vienkāršāki (zīm. 2),

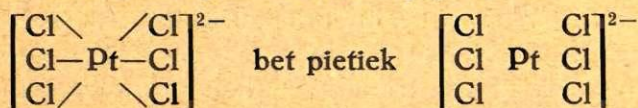


Zīm. 2.

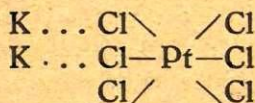
Zīm. 1. vienkāršāka izteiksme.



pie kam pēdējā gadījumā nekad nedrīkst aizmirst, ka Cl-ionu sakārtojums ap Pt-ionu ir telpisks, kā zīm. 1 parādīts. Tā kā Verners nešķiro galvenās un blakus valences, tad iznāk, ka c. a. pievilkšanas spēki sadalās uz visiem ioniem 1 sfairā pilnīgi vienādi. Kompleksā  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  visi Cl-ioni ir saistīti ar centrālionu pilnīgi vienādi; tamdēļ nav nozīmes šīs saistības koordinācijas formulās apzīmēt ar strīpiņām, kā



Tālāk kompleksā  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  ir pārsvarā divi negātīvi lādiņi. Šie divi lādiņi, kas faktiski pieder diviem pārsvarā esošiem Cl-ioniem, tomēr kompleksā  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  neņem noteiktu vietu, bet uzskatāmi kā visam kompleksam piederoši. Tamdēļ tiem pozitīviem ioniem, kuŗus tāds komplekss vēl spējīgs saistīt, nav noteiktas vietas ārpus kompleksa, bet viņi atradīsies kaut kuŗā otrās sfairas punktā viegli saistīti (ūdens šķīdumā). Āiz šī iemesla nevar rakstīt



bet vienkārši  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , jo  $2\text{K}^+$  pieder visam kompleksam <sup>5)</sup>.

<sup>5)</sup> Par to, kuŗās vietās cietā sāļi ievietojas K-ioni, sk. 14. nodaļu, 57. l. p.

### 3. KOORDINĀCIJAS SKAITĻA LIELUMS.

Ir zināms, ka atsevišķi centrālioni ir spējīgi saistīt ne tikai 6 atomus, ionus, molekūlas jeb ligandus, bet arī 2, 3, 4, pat 8. Tas nozīmē, ka nāk priekšā centrālioni ar koordinācijas skaitļiem 2, 3, 4, 6, 8 un citiem. No kā atkarājas koordinācijas skaitļa lielums? Uz to pats Verner s daudz nepūlas atbildēt, bet to ir mēģinājuši darīt citi.

Pirmā kārtā minams W. Kossel's<sup>6)</sup>, kurš, pilnīgi balstīdamies uz Verner a formāliem uzskatiem, mēģina dot visai teorijai fizikālu pamatojumu un atbildēt uz augšā pacelto jautājumu. Kossel s ķīmisko saistību uzskata par elektrostatisku parādību. Ar to ir teikts, ka rodoties kādam ķīmiskam savienojumam, viņā kā sastāvdaļas ieiēt pretēji uzlādēti ioni, kuri satur viens otru tīri elektrostatiskiem spēkiem (elektrovalence). Pieņemot, ka šī Kossel'a teorija ir jau pietiekoši pazīstama, lai viņu vēl šeit atkārtotu, jāpiezīmē, ka ķīmisko saistību tik vienkārši izskaidrot nevar: drīzāk viņa ir elektrodinamiskas nekā elektrostatiskas dabas. Āri ar termodinamiku, kā to aizrāda W. Nernst's, šī Kossel a hipoteze nav labi saskaņojama. Neskatoties uz to, šī hipoteze uzskatāma kā noteikts solis uz priekšu ķīmiskās saistības dabas izprašanā. Šo savu hipotezi Kossel s paplašina arī uz kompleksiem savienojumiem, visur piemērodams Coulomb a likumu  $K \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$ ,

bet ar pieņēmumu, ka ionu darbības caurmēri ir vienādi, un viņiem ir nedeformējama lodes forma. Kossel s aprēķina enerģiju, kuru iegūst, ja kāds ions no bezgalības tuvojas kādam centrālionam, līdz viņu darbības sfairas saskarās. Vairāk enerģijas, protams, iegūst, ja tam pašam centrālionam tuvosies otrs, trešais u. t. t. ligands. Tomēr iegūtā enerģija nav proporcionāla ligandu skaitam, bet ar katru nākošo stipri krīt, jo jāņem vērā, ka ligandi darbojas arī viens uz otru atgrūžoties (piem.  $\text{Cl}^-$  ap  $\text{Pt}^{4+}$ )

<sup>6)</sup> W. Kossel, Ann. d. Physik 49, 229, sevišķi 330, 1916.

Tā tad, lai dabūtu kompleksa rašanās enerģiju, no enerģijas, kuŗu iegūst pretējiem lādiņiem pievelkoties, jāatņem tā, kuŗa jāpatērē, lai pārvarētu liganda savstarpējo atgrūšanos. Bet tā kā pēdējā stipri pieaug ar ligandu skaitu (jo viņiem ap centrālioni jāsablvējas ciešāki), tad iestāsies moments, kur pie kompleksa rašanās vairs enerģiju neiegūst, bet viņa būs pat jāpatērē. Ligandu saistīšana tamdēļ apstāsies, un tas skaits, kas pievienojies enerģijai atbrīvojoties, būs arī attiecīgā centrāliona maksimālais koordinācijas skaitlis. Neskatoties uz to, ka visi pieņēmumi ir tikai tuvinājumi un aprēķināšana vienkāršota, rezultāti, kuŗus ieguvis Kossels, ir tomēr ievērojami, kā to rāda zemāk minētie skaitļi. Maksimālo enerģiju iegūst pie sekošiem koordinācijas skaitļiem, ja centrālions saista vienvērtīgus ionus:

Centrāliona lādiņš	Koordinācijas skaitlis	P i e m ē r i
2	4	$[\text{HgJ}_4]^{2-}$ ; $[\text{PbJ}_4]^{2-}$ ; $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ; $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ .
3	4	$[\text{AuCl}_4]^-$ ; $[\text{SbCl}_4]^-$ ; $[\text{TlCl}_4]^-$ .
4	6	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ; $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ; $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ .
5	8	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ ; $[\text{TaF}_8]^{3-}$ .

Ja centrālions saista divvērtīgus ionus, tad:

Centrāliona lādiņš	Koordinācijas skaitlis	P i e m ē r i
2	2	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$
3	3	$[\text{BO}_3]^{3-}$ ; $[\text{AsO}_3]^{3-}$ ; $[\text{AsS}_3]^{3-}$
4	4	$\text{Na}_4[\text{SiO}_4]$ ; $\text{Na}_4[\text{SnS}_4]$ ; $\text{Pb}_2[\text{PbO}_4]$
5	4	$[\text{PO}_4]^{3-}$ ; $[\text{AsO}_4]^{3-}$ ; $[\text{AsS}_4]^{3-}$ ; $[\text{SbS}_4]^{3-}$ ; $[\text{VO}_4]^{3-}$
6	4	$[\text{SO}_4]^{2-}$ ; $[\text{SSO}_3]^{2-}$ ; $[\text{SeO}_4]^{2-}$ ; $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ; $[\text{CrO}_4]^{2-}$

Sevišķi ievērojama ir otrā tabula, no kuŗas redzams, ka 4-, 5- un 6-vērtīgi centrālātomi sasniedz ar divvērtīgiem ioniem pa lielākai daļai koordinācijas skaitli 4, kas ļabi saskan ar īstenību. Āri tas apstāklis, ka aprēķinos nav iegūti koordinācijas skaitļi 5 un 7 (kuŗi tiešām tikpat kā nav sastopami), nāk Kossela teorijai par labu.

Pilnīgas saskaņas ar īstenību šeit nav, un tas arī ir saprotams, jo visi aprēķini ir aptuveni un stipri vienkāršoti. Tādēļ tālākais solis bija, aprēķinos ievest vēl citus svarīgus faktorus, piem. ionu caurmērus. Uz ionu rādiju vai caurmēru sevišķi centrāliona, lielo nozīmi norādīja pirmā kārtā Magnus's<sup>7)</sup>, tad Hütting's<sup>8)</sup> un beidzot Goldschmidt's<sup>9)</sup>, kuŗš no rentģenografiskiem datiem aprēķināja caurmērus veselai rindai ionu.

Ionu rādiji  $\bar{A}$ -vienībās pēc V. M. Goldschmidt'a,

Iona lādiņš	2-	1-	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Elements rādiji $\bar{A}$		H 1,27								
	O 1,32	F 1,33	Ne 1,60	Li 0,78	Be 0,34	B ~ 0,2	C ~ 0,2	N ~ 0,1		
	S 1,74	Cl 1,81	Ar 1,91	Na 0,98	Mg 0,78	Al 0,57	Si 0,39	P ~ 0,35	S 0,34	
				K 1,33	Ca 1,06	Sc 0,83	Ti 0,64	V ~ 0,4	Cr ~ 0,3	
	Se 1,91	Br 1,96	Kr 2,01	Cu ~ 0,9	Zn 0,83	Ga 0,62	Ge 0,44		Se ~ 0,3	
				Rb 1,49	Sr 1,27	Y 1,06	Zr 0,87	Nb 0,69		
	Te 2,11	J 2,19	X 2,21	Ag 1,13	Cd 1,03	In 0,92	Sn 0,74			J ~ 0,48
				Cs 1,65	Ba 1,43	La 1,22	Ce 1,02			
				Au 1,37	Hg 1,12	Tl 1,05	Pb 0,84			

7) A. Magnus, Z. f. anorgan. und allgem. Chem. 124. 288. 1922.

8) G. F. Hütting, turpat 114. 24. 1920.

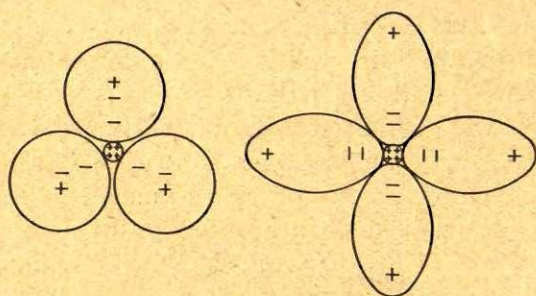
9) V. M. Goldschmidt, Ber d. deutschen Chem. Ges. 60. 1263. 1927.

Ir jau pilnīgi saprotams, ka bez ionu lādiņiem spēlēs lielu lomu arī ionu caurmērs, jo koordinācijas skaitlis tak atkarīgs no tās telpas lieluma ap centrālioni, kuŗu var aizņemt ligandi. Mazam centrālionam būs mazāks koordinācijas skaitlis nekā lielākam, ja lādiņi abos gadījumos tie paši. Tā mazais trīskārt pozitīvais B-ions var saistīt ap sevi tikai četrus fluorionus kompleksā  $K[BF_4]$ , 2 reiz lielākais Al-ions — turpretim sešus:  $K_3[AlF_6]$ . Ap mazo oglekļa ionu labākā gadījumā atrod sev telpas četri negatīvi uzlādēti ioni ( $CF_4$ ,  $CCl_4$ ), halogenkompleksi kā  $[CCl_6]^{2-}$  nav pazīstami. Tālāk  $C^{4+}$ -ions nevar saistīt vairāk par 3 dubulti negatīviem ioniem ( $K_2[CO_3]$ ;  $K_2[CS_3]$ ); lielākais Si-ions turpretim pievieno jau 4 skābekļa ionus, jeb 6 F-ionus:  $K_4[SiO_4]$ ,  $K_2[SiF_6]$ ; tas pats centrālions ( $Si^{4+}$ ), bet var saistīt tikai četrus Cl-ionus, jo viņi ir lielāki nekā F-ioni; 6 Cl-ionus var pulcēt ar sevi 4-kārt. pozitīvais Sn, kuŗš ir lielāks:  $K_2[SnCl_6]$ . Līdzīgas attiecības sastopamas arī pie savienojumiem ar piekārtīgi uzlādētu centrālioni. Slāpekļis var saturēt tikai 3 skābekļa ionus ( $K[NO_3]$ ), bet lielākais fosfora-ions — jau četrus:  $K_3[PO_4]$ . Četrus S-ionus ap 5-vērtīgu P-ionu nevar grupēt, bet gan ap Sb-ionu:  $K_3[SbS_4]^{10}$ .

Magnuss savā teorijā ņem vērā ne tikai elektrostatiskos faktorus, bet arī telpiskos, un ar to jau sasniedz daudz labākus rezultātus nekā Kossels. Magnusa aprēķini rāda, ka vienvērtīgiem elementiem kā centrālajiem (Cu, Ag) visvarbūtīgākais koordinācijas skaitlis (ar vienvērtīgiem ioniem kā ligandiem) ir 2, varētu būt arī 3, bet 4 vairs nē, jo tādu kompleksu uzbūvējot enerģiju nevis iegūtu, bet tā būtu jāpaķērē. Divvērtīgiem metalliem stabilākais koordinācijas skaitlis ir 4, var būt arī 3. Skaitlis 6 ir ļoti maz varbūtīgs (?). Trīsvērtīgi metalli uzrāda galvenā kārtā koordinācijas skaitli 4, iespējami arī skaitļi 5 un 6. Četrvērtīgajiem — 6, bet arī 5.

<sup>10)</sup> Pēc van Arkel un de Boer: Ķīmiskā saistība kā elektrostatiska parādība, Leipcigā 1931. g. 131, 161 l. p.

Ka arī Magnusa aprēķini nav pilnīgi, rāda tas apstāklis, ka pie divvērtīgiem centrālajiem sastopams koordinācijas skaitlis 6, kas neatbilst viņa aprēķiniem. Tāpat skaitļa 5 iespējamība teorijai par labu nenāk. Viss tas rāda, ka pie koordinācijas skaitļa noteikšanas spēlē svarīgu lomu vēl daži faktori, kuri aprēķinos nav ņemti vērā. Tā pieņēma, ka ioniem, kuri ņem dalību kompleksa uz-būvē, tā arī centrālajiem ir lodveidīga nedeformējama āriene, pie kam pozitīvo lādiņu smagumpunkts katrā ionā sakrīt ar negatīvo lādiņu smagumpunktu. Bet daži fakti norāda uz to, ka tāds ions modelis nevar būt pilnīgi pareizs, sevišķi tad, kad tas nāk kāda cita augsti uzlādēta ions lauka iespaidā. Abi ioni tad polārizējas, tas ir, pirmā un otrā ions pretējie elektriskie smagumpunkti tuvojas viens otram, bet vienādie attālinājas. Ionā tagad elektriskie smagumpunkti nesakrīt, starp tiem iestājas zināms atstatums, ir radies dipola moments. Līdz ar to ions deformējas, pie kam stiprāki deformējas tas ions, kas ir lielāks. Ir iespējams, ka tie ioni, kuri grupējas ap centrālajiem, pieņem elipsoīda formu un tamdēļ ap to tagad var sastāties vairāk līgandu, nekā gadījumā, kad deformācijas nebūtu (sk. schēmatisko zīm. 3). Tāpēc var



Zīm. 3.

Ja ions nedeformējas — 3 līgandi; deformācijas gadījumā līgandu skaits pieaug (4, telpā 6).

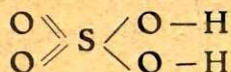
teikt, ka zināmos gadījumos centrālajam koordinācijas skaitlis var paaugstināties pateicoties koordinējamajam ionu deformācijai caur polārizāciju. Ar to tad arī būtu iespējams

izskaidrot, kamdēļ Magnusa aprēķini nedod koordinācijas skaitli 6 pie divvērtīgiem centrālioniem un bez tam dod vēl koordinācijas skaitli 5: ligandu deformācijas dēļ centrāliona laukā ap to var sargrupēties vairāk ionu, nekā tad, ja viņiem aprēķinā lietotā lodes forma, un koordinācijas skaitlis no 4 un 5 pieaug līdz 6.

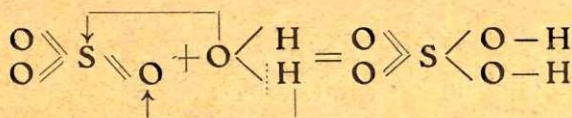
Saņemot kopā visu šinī nodaļā teikto, var apgalvot, ka centrāliona koordinācijas skaitļa lielums atkarājas galvenā kārtā no enerģētiski-telpiskiem faktoriem un tiek iespaidots arī no ionu deformācijas.

#### 4. KOORDINĀCIJAS FORMULU PRIEKŠROCĪBA.

Kāda priekšrocība ir koordinācijas iepretim parastajām uzbūves formulām, vislabāki izskaidrojams ar piemēriem. Blomstrand's pieraksta sērskābei sekošo uzbūves formulu:



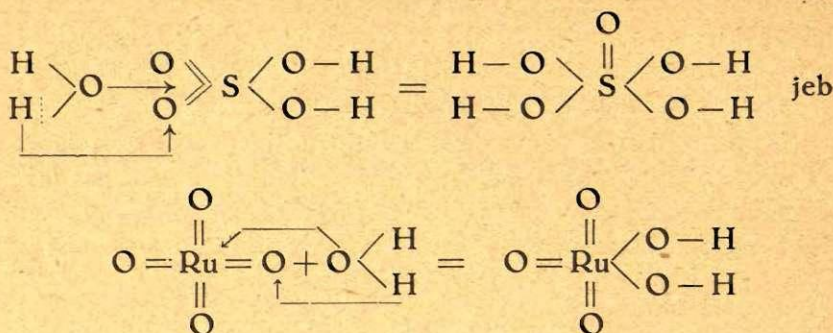
Sērskābes rašanos no anhidrida un no ūdens viņš attēlo šādā veidā:



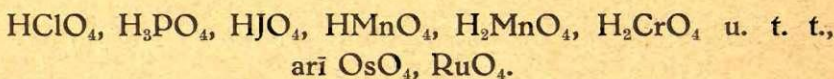
Šī sērskābes formula izskaidro ļoti daudz šīs skābes ķīmiskās īpašības, bet tomēr viņa vēl nav pilnīgi pareiza, jo neatbild uz sekošiem jautājumiem:

- 1) Kāpēc  $\text{SO}_3$  saista tikai vienu ūdens molekulu: sevišķi cieši?
- 2) Vai  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rašanās schēma var izskaidrot, kamdēļ  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$  nemaz ūdeni nesaista, turpretim  $\text{J}_2\text{O}_7$  dod ne tikai  $\text{HJO}_4$ , bet arī  $\text{H}_5\text{JO}_6$  u. c.?
- 3) Vai formula izskaidro apmierinoši pakāpenisko disociāciju?

Tiešām būtu sagaidāms, ka  $H_2SO_4$  reaģēs ar ūdeni vēl tālāk:

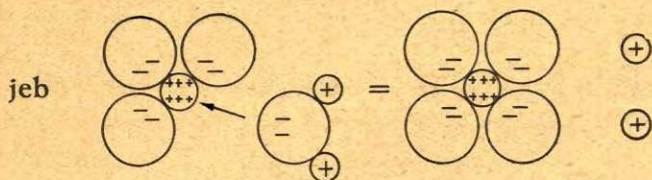
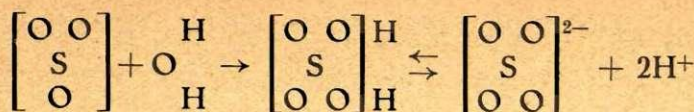


Tomēr līdzīgas reakcijas nenotiek. Sērskābe saista gan vēl ūdeni, veidodama hidrātus, tomēr šis ūdens pie skābes saistīts vāji. Koordinācijas formulas uz šiem jautājumiem dod mums skaidru atbildi. Āpskatot veselu rindu skābekli saturošu skābju, redzam, ka viņas ļoti daudzos gadījumos satur 4 atomus skābekļa:

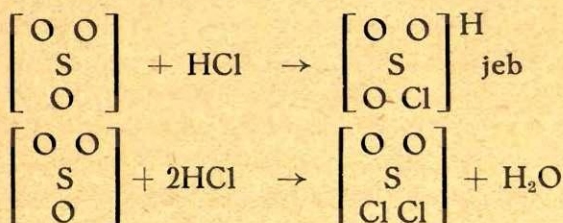


Verners no tā taisa slēdzienu, ka daudziem centrālajiem atomiem attiecībā uz skābekli koordinācijas skaits ir 4 (telpiskais sakārtojums — tetraēdra stūrs); tas ir, enerģētiski-telpiskie faktori atļauj ap centrālajam atomam grupēties tikai 4-iem divkārtīgi negatīvi uzlādētiem skābekļa joniem (sk. tab. 13. l. p.). Sērskābes rašanās tamdēļ jāstādās priekšā sekošā veidā. Anhidridi  $SO_3$ ,  $CrO_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$  u. t. t. ir koordinatīvi nepiesātināti savienojumi, jo centrālajiem joniem  $P^{5+}$ ,  $S^{6+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Mn^{6+}$ ,  $Mn^{7+}$  u. t. t. ir spējīgi grupēt ap sevi četrus  $O^{2-}$ -ionus, bet anhidridos labākā gadījumā uz vienu centrālajam atomam nāk  $3\frac{1}{2}$  skābekļa ( $Mn_2O_7$ ). Tāpēc, ievērojot šos anhidridus labvēlīgos apstākļos, centrālajam atomam koordinācijas skaits tūlīt tiek paugstināts līdz 4:





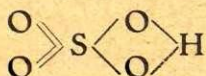
S-centrālions pievelk sev klāt divkārši negātīvo skābekļa ionu no ūdens un 2 pozitīvos ūdeņraža ionus atgrūž nost, kuŗi paliek viegli saistīti otrā sfairā (dissociācija). Tas notiek nevien ar ūdeni, bet arī ar citiem savienojumiem:



Turpretim  $\text{RuO}_4$  un  $\text{OsO}_4$  citus skābekļa ionus vairs saistīt nevar, Ru un Os jau attiecībā uz skābekli sasnieguši maksimālo koordinācijas skaitli — viņi ir koordinā-tīvi piesātināti.

Ja  $\text{J}^{7+}$ -ions kā centrālatoms ir spējīgs saistīt 6 skābekļa ionus, tad acīmredzot telpiskie apstākļi šinī gadījumā labvēlīgāki, jo  $\text{J}^{7+}$ -ionam ir lielāks caurmērs nekā  $\text{S}^{6+}$ -ionam, un tamdēļ pirmais ap sevi spēj grupēt 6 ligandus, no  $[\text{JO}_{3/2}]$  pāriedams ūdenī uz  $[\text{JO}_6]^{5-}$ .

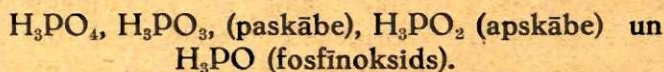
Pakāpenisko sērskābes dissociāciju vecā Blomstranda formula izskaidro ar to, ka vienam ūdeņraža ionam dissociējot nost, otrs stingrāki tiek saturēts:



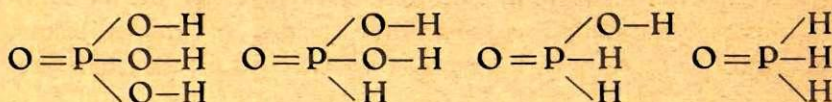
To pašu koordinācijas formuļa izskaidro dabīgāki: tā kā pievilkšanas spēki iziet no visas kompleksās molekulas,

tad vienam  $H^+$  dissociējot nost, otrs  $H^+$  tiek pievilks tuvāki pirmajai sfairai, viņu ciešāk saistot pie kompleksā iona  $[SO_4]^{2-}$ .

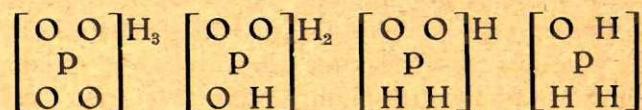
Dissociācijas apstākļus vēl labāki raksturo fosfora skābes:



Par šiem savienojumiem zināms, ka fosforskābē labvēlīgajos apstākļos dissociē visi 3 H-ioni, kas apmaināmi pret metālu ioniem, paskābē — tikai 2, apskābē — 1, bet fosfinoksids nemaz nav skābe. Parastās uzbūves formulas šīnī gadījumā būtu:



Apmaināms pret metālu ir tikai tas ūdeņradis, kas saistīts ar P caur skābekli. Tas tomēr nav labi saprotams, jo kāpēc gan saite P-H būtu stiprāka par saiti caur O: P-O-H? Formāli koordinācijas teorija tos pašus apstākļus izskaidro tā:



Tikai tas ūdeņraža ions, kas vāji saistīts otrā sfairā, ir apmaināms pret metālu ioniem; turpretim tas, kas atrodas pirmā sfairā (koordinācijas skaitlis šeit vienmēr ir 4), ir tik cieši saistīts pie centrālatoma, ka nav tik viegli apmaināms.

Pēdējā laikā tam gūts tiešs pierādījums, šķīdinot sāli  $K \left[ P \begin{array}{c} H_2 \\ O_2 \end{array} \right]$  ūdenī, kurš satur arī vēl smāgo ūdeni  $H_2O$ . Parasti tādos gadījumos ūdeņradis savienojumos (par piem. ammonjakā, ūdeņraža peroksīdā) tiek viegli apmainīts pret smāgo ūdeņradi  $H^2$ . Ar minēto sāli nekas tamlīdzīgs nenotiek, jo, nodestillējot ūdeni no savienojuma, ūdens bli-

vums tikpat kā nemainās, kamēr apmaiņas gadījumā viņam vajadzēja būt daudz vieglākam<sup>11)</sup>). Tas nozīmē, ka ūdeņradis minētā savienojumā ļoti cieši saistīts ar P-centrāl-ionu, pie kam saistība šinī gadījumā būs homeopolāra.

Koordinācijas formulas saka, ka apmaiņamie skābju ūdeņraži nav saistīti kompleksa noteiktā vietā, bet atrodas kaut kur otrā sfairā un pieder visam kompleksam ionam. Ja tagad skābju koncentrāciju palielinās, tad H-ioni tuvosies 1 sfairai un var gadīties, ka kāds no negatīviem O-ioniem (viņi visi līdzvērtīgi) paliek par otru centru un ciešāk saista kādu H-ionu. Tādā gadījumā nav vairs starpības starp koordinācijas un vienkāršo uzbūves formulu. Koncentrētos šķīdumos koordinācijas formula pāriet vienkāršajā. Koordinācijas formulas tā tad ir aptveņošākas, jo viņas ietver sevī parastās uzbūves formulas.

## 5. KOMPLEKSO SAVIENOJUMU UZBŪVES NOTEIKŠANA.

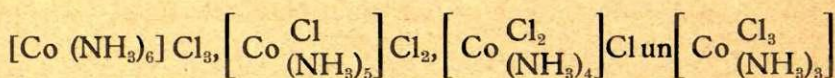
Iegūstot sintezes ceļā kādu kompleksu savienojumu, mums pirmā kārtā pēc pazīstamām metodēm jātīra savienojums, kamēr viņš ir viendabīgs. Tad jātaisa ķīmiska analīze, lai izzinātu savienojuma formulu. Par piem., laižot cauri gaisu  $\text{CoCl}_2$ -šķīdumam, kuŗš bez tam vēl satur  $\text{NH}_4\text{OH}$  un  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (par procesiem, kas šeit norit, runa būs zemāk), no šķīduma pēc kāda laika izkrīt dažādu sāļu maisījums, no kuŗa var izolēt sālis ar sastāvu:



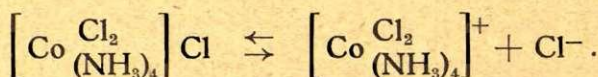
Pagatavošanu, zināms, var vadīt tā, lai viens no šiem produktiem izkristu stiprā pārākumā. Tagad paceļas jautājums, kādi ioni pieder pie centrālatoma un ir saistīti pirmā sfairā, un kādi ioni atrodas otrā sfairā ārpus kompleksa. Sen jau bija zināms, ka šie savienojumi izturas dažādi pret  $\text{AgNO}_3$  iedarbību: pielejot augšā minēto sāļu šķīdumiem

<sup>11)</sup> H. Erlenmeyer un H. Gärtner, Helv. chim. Acta XVII, 973, 1934.

$\text{AgNO}_3$ , no savienojuma  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  visu Cl var nogulsnēt kā  $\text{AgCl}$ ; no savienojuma  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  — tikai  $\frac{2}{3}$ ; no  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  tikai  $\frac{1}{3}$  kā  $\text{AgCl}$ , bet savienojums  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  nemaz ar  $\text{AgNO}_3$  nereaģē, lai gan satur Cl bagātīgā daudzumā. Tikai šķīdumus vārot, ar laiku izdodas nogulsnēt visu Cl kā  $\text{AgCl}$ . Tā tad Cl šinīs savienojumos nav vienādi saistīts, dažos stiprāki un dažos pa daļai vājāki. Šī fakta izskaidrošana agrāk sagādāja milzīgas grūtības. Pēc Vernerā lieta šeit ļoti vienkārša: tikai tie Cl-ioni, kuŗi atrodas ārpus kompleksa un ir spējīgi dissociēt, var reaģēt ar  $\text{AgNO}_3$ ; turpretim tie ioni, kuŗi atrodas cieši pie centrāliona, ir saistīti tik stipri, ka istabas temperatūrā nereaģē ar  $\text{AgNO}_3$ . Šo četru savienojumu koordinācijas formulas tamdēļ būs:



Savienojums  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  ūdens šķīdumā dissociēs:

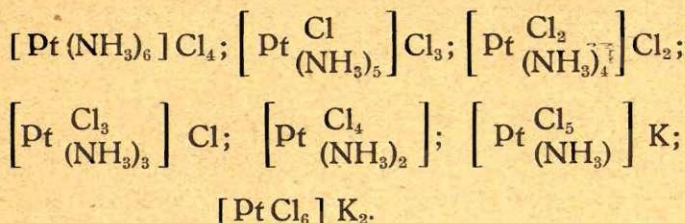


Tikai uz Cl-ionu ārpus kompleksa reaģē  $\text{AgNO}_3$ , bet ne uz  $2\text{Cl}^-$ , kuŗi saistīti pie centrālā iona kompleksā

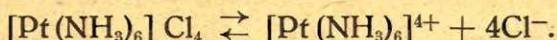
kationā  $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array}\right]^+$ . Savienojumā  $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl}_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{array}\right]$  otrā

sfairā nemaz ionu nav un tamdēļ tas ar  $\text{AgNO}_3$  nereaģē. Visos šajos savienojumos Co-ions ir ar koordinācijas skaitli 6. Tamdēļ, šķīdumā pietrūkstot  $\text{NH}_3$  molekulām, pārējās vietas ieņem Cl-ioni, jo nevar būt neaizņemtu, brīvu koordinācijas vietu, un koordinācijas skaitlis tā tiek papildināts līdz 6. Tādā vienkāršā ceļā Verneram izdevās pilnīgi izskaidrot minēto savienojumu izturēšanos, ko parastās uzbūves formulas nekādā ziņā nespēj, arī pieņemot papildu valenču spēkus.

Ir vēl citas iespējamības pierādīt šo formulu pareizību aplinkus ceļā; viena no tām ir ar molekulārās vadītspējas palīdzību. Bet priekš tam izvēlēsimies pilnīgāku savienojumu rindu — platīnas amonjakātus. Ar  $\text{AgNO}_3$  palīdzību var pierādīt, ka minētiem amonjakātiem pienākas sekošas koordinācijas formulas:



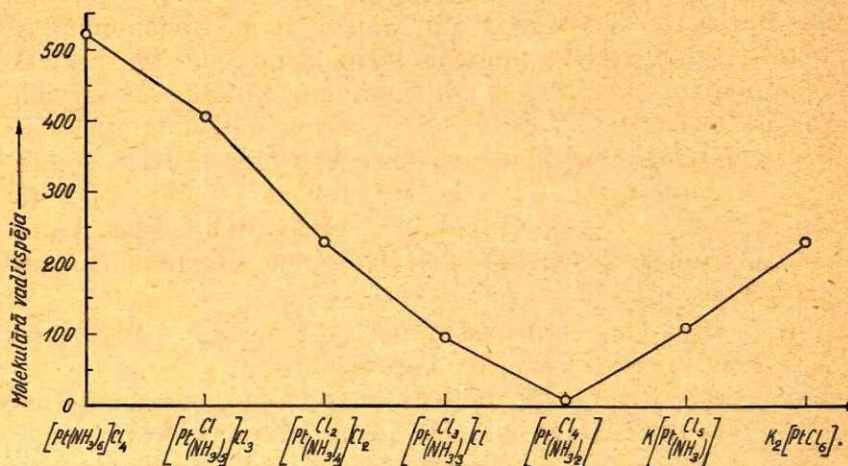
Šinī rindā  $\text{NH}_3$  pakāpeniski tiek apmainīts pret  $\text{Cl}^-$  un kompleksais kations  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$  pāriet kompleksā anionā  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Savienojums  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$  ūdens šķīdumos dissociē 5 ionos:



Nākošais 4-os, vēl nākošais tikai 3-jos, u. t. t. Bet molekulārā vadītspēja pie pietiekoša atšķaidījuma ir proporcionāla ionu kustāmībai un ionu skaitam. Nosakot molekulāro vadītspēju kādam kompleksam savienojumam, mēs varam pateikt, cik ionos tas dissociē, un no tā var taisīt slēdzienus, kādi ioni un kādas molekulas atrodas iekšpus vai ārpus kompleksa. Sekošā tabulā ir pievestas molekulārās vadītspējas savienojumiem, kuri dissociē 2, 3, 4 un 5-os ionos.

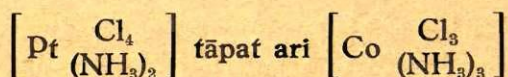
Atšķaidījums 1 mols/litros	2 ioni		3 ioni		4 ioni		5 ioni	
	NaCl	AgNO <sub>3</sub>	BaCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub>	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>4</sub>
Savienojums	NaCl	AgNO <sub>3</sub>	BaCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub>	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>4</sub>
256	115	128	237	257	371	383	477	433
512	117	130	248	265	393	412	520	458
1024	118	131	260	273	413	432	558	523

Tālāk attēlota Vernera slavenā līkne, kuŗa izteic platīnas ammonjakātu vadītspēju atkarībā no šo savienojumu disociācijas spējas ionos (zīm. 4).



Zīm. 4.  
Vernera līkne.

No šīs līknes redzams, ka, pamazinoties ionu skaitam, vadītspēja krīt; un tas savienojums, kas ar  $AgNO_3$  nogulšņā nedod —



— strāvu tikpat kā nevada — abi tie ir neelektrolīti. Ja Cl-ionu skaits kompleksā vēl palielinājas, savienojumi atkal sāk vadīt, bet ar to starpību, ka kompleksais katjons pāri neelektrolītam pārgājis kompleksā anionā.

Šī Vernera līkne ir it kā visas komplekso savienojumu ķīmijas īss attēlojums. No šīs līknes var atvasināt ļoti daudzus savienojumus, vajaga tikai apmainot pa daļai vai pavisam  $NH_3$  molekulas pret citām molekulām, Cl-ionus pret citiem ioniem, vienkāršiem un kompleksiem, Pt — pret citiem centrālajiem, arī divkāršiem.

## 6. KOMPLEKSO SAVIENOJUMU NOMENKLĀTŪRA.

Nupat redzējām, ka kompleksi var būt anioni, kationi un neelektrolīti. Verners visiem šiem savienojumiem izstrādājis racionālu nomenklātūru, kuŗa, ģan ar maziem grozījumiem, komplekso savienojumu ķīmijā sāk arvien vairāk ieviesties. Verners vispirms mēģināja racionālizēt arī zemākās pakāpes savienojumu nosaukumus, tomēr šeit virsroku ņēma A. Stock'a sistēma (Vācijā). Bet tā kā Vernera zemākās pakāpes savienojumu nosaukumi ieiēt arī augstākās pakāpes savienojumu nosaukumos, tad jāiesāk ar pirmiem:

- a — kāda elementa nosaukuma galā nozīmē vienvērtību (merkurachlorids kuprasulfats);
- o — divvērtību (ferrochlorids, merkurobromids);
- i — trīsvērtību (ferrichlorids, kobaltinitrāts);
- e — četrvērtību (mangānechlorids, platechlorids);
- an — piecvērtību (vanadanchlorids, stibanoksids);
- on — sešvērtību (volframonchlorids);
- in — septiņvērtību (mangānīnoksids, chlorīnoksids);
- ēn — astoņvērtību (osmēnfluorids).

Kompleksa kationa nosaukumā pēc rindas tiek minēti:

- 1) kompleksā kationa skābju atliekas ar patskani o galā,
- 2) bažu atliekas, 3) centrālatoms jeb -ions ar vērtības apzīmējumu, kā nupat minēts; 4) anions. Ūdeni apzīmē ar vārdu aquo- un skaita pie skābju atliekām.

Piemēri:

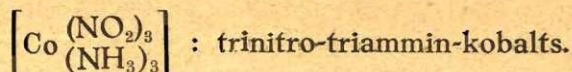
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  : heksammin-kobalti-chlorids.

$\left[ \text{Co} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{Cl}_2$  : nitro-pentammin-kobalti-chlorids.

$\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{H}_2\text{O})_5 \end{array} \right] \text{Cl}_2$  : chloro-pentaquo-chromi-chlorids.

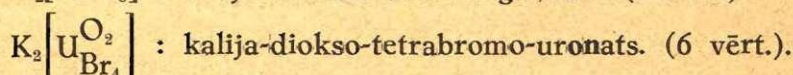
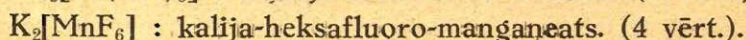
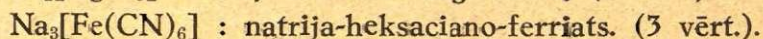
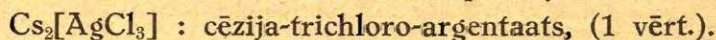
$\left[ \text{Pt} \begin{array}{c} (\text{OH})_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] \text{Cl}_2$  : dihidrokso-tetrammin-plate-chlorids.

Komplekso savienojumu neelektrolītu nosaukumā atļauj nost aniona nosaukumu:



$\left[ \text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{matrix} \right] : \text{dichloro-diammin-platīns}$  (šeit 2-vērtīgs ar koord. sk. 4).

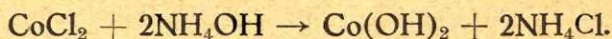
Kompleksā aniona nosaukumā min pēc kārtas: 1) kationu, 2) kompleksā aniona skābju atliekas, bažu atliekas un centrālo atomu ar vērtības apzīmējumu:



Pēdējie nosaukumi neskan labi, un tamdēļ bieži saka vienkārši: trichloro-sudrabskābais-cēzijs, jeb heksafluoro-mangānskābais kalijš.

## 7. PĀRSKATS PAR SAVIENOJUMIEM AR KOORDINĀCIJAS SKAITLI 6.

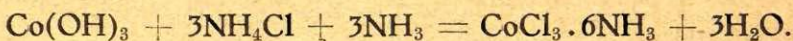
1. **Heksamminsavienojumi.** Heksammin-kobalti-chlorīdu iegūst blakus citiem savienojumiem, laižot gaisu caur šķīdumu, kas satur  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  un daudz  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Reakcijas, kuŗas pie tam notiek, būtu sekošās:



Gaisa skābeklis oksidē  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , kuŗš gan jau paŗpējis izšķīst liekā amonjakā, par  $\text{Co}(\text{OH})_3$ :

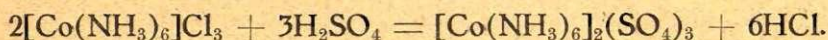


un beigās:



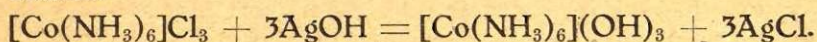


Kā pierāda šā savienojuma koordinācijas formulu  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , ir jau apskatīts. Sāls ir oranži dzeltēnā krāsā un tamdēļ viņu agrāk sauca par luteo-kobaltīchlorīdu. Šis savienojums ir diezgan pastāvīgs, viņam ir sālaina garša, nevar pat sajūst ammonjaku. Pret  $\text{NaOH}$  izturīgs, tikai pēc ilgākas vārīšanas izkrīt melns  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , kas arī noder par pierādījumu tam, ka  $\text{Co}$  heksamminsavienojumā ir trīsvērtīgs. Turpretim  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  šo savienojumu jau aukstumā sadala, nogulsnējot melnu  $\text{CoS}$ . Koncentrēta skābe to nesadala, bet izspiež  $\text{HCl}$ , tāpat kā no  $\text{NaCl}$ :

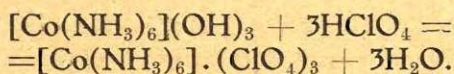


Izkristalizējas dzeltēns heksammin-kobaltī-sulfāts. Koncentrēta  $\text{HCl}$  heksammin-kobaltī-chlorīdu nesadala pat pie  $100^\circ$  (iekausētu stikla caurulē).

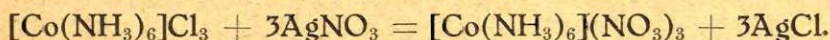
Iedarbojoties ar  $\text{Ag}_2\text{O}$ , rodas heksammin-kobaltī-hidroksīds:



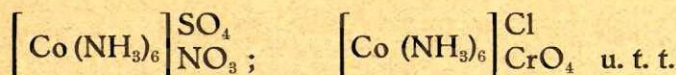
Šķīdumam ir baziskas īpašības, un tāpat kā katru sārmu to var neitrālizēt skābēm:



Citus skābju anionus var ievest vienkāršāki:



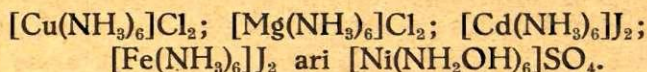
Beidzot otrā sfairā var ievest arī vairākas skābju atliekas, par piem.



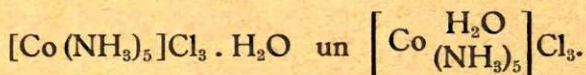
Mainot tikai anionu, redzam, kādu lielu savienojumu skaitu šādā ceļā vien jau var iegūt.

Tālāk var sintezēt veselu rindu savienojumu, apmainot kompleksa iekšpusē  $\text{NH}_3$  pa daļai vai pavisam pret citām baziskām molekulām: par piem. etilēndiamminu, hidroksilamminu u. t. t. Neskatoties uz to, savienojumu raksturs mainās maz.

Heksamminsavienojumu vispārējais raksturs paliek arī tad tas pats, ja Co-centrālātomu apmaina pret citiem centrālātomiem. Cr-savienojumiem pat tā pate dzeltēnā krāsa. Līdzīga Co un Cr ammiņiem ir Rh, Ir un Fe ammiņi, tikai  $[\text{Rb}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ -sāļi ir bezkrāsainas. Heksammingrupu sastop ne tikai vien pie 3-vērtīgiem centrālātomiem, bet arī pie četrvērtīgiem. Vairāk kā 6 grupas  $\text{NH}_3$  arī šajos savienojumos neieiet. Bezkrāsains ir arī  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ ; šeit Pt-centrālāatoms ir 4-vērtīgs, jo ārpus kompleksa viņš vēl spējīgs saistīt 4 Cl-ionus. Iedarbojoties uz viņu ar  $\text{AgOH}$ , dabūjam stipru sārmu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_4$  bezkrāsainās plāksnītēs, kuŗš pat spējīgs sadalīt amonija sāļi, līdzīgi  $\text{NaOH}$  iedarbojoties uz  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Bez tam vēl pazīstama vesela rinda heksamminsavienojumu ar 2-vērtīgiem centrālātomiem. Daži piemēri:

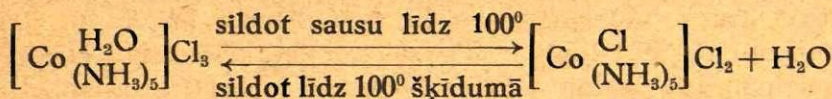


**2. Akvo- un Acidosavienojumi.** Ammonjaku heksamminsavienojumos var apmainīt ne tikai pret citām baziskām grupām, bet arī pret ūdeni un skābju atliekām, pie kam rodas tā saucamie akvo- un acido-savienojumi. Tā, pagatavojot heksamminus, bieži iegūst vēl sarkanu sāli ar sastāvu  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ar jau pazīstamām metodēm var pierādīt, ka 3 Cl-ioni atrodas ārpus kompleksa. Tā tad būtu iespējamās 2-as koordinācijas formulas:



Kādaī formulai dot priekšrocību? Pirmā formula jau tādēļ vien maz varbūtīga, jo viņa ir ar koordinācijas skaitli 5. Bez tam, apmainot Cl-ionus pret citiem, dabūjam savienojumus, kuŗi visi satur  $1\text{H}_2\text{O}$ . Pilnīgu atbildi uz jautājumu dod preparāta sildīšana sausā veidā līdz  $100^\circ \text{C}$ : ūdens aiziet, bet līdz ar to savienojuma raksturs radikāli mainās, jo tagad ar  $\text{AgNO}_3$  var nogulsnēt tikai  $\frac{2}{3}$  no visa Cl. Ja turpretim jauniegūto savienojumu izšķīdina ūdenī un vāra, dabū atkal veco savienojumu atpakaļ (ar

AgNO<sub>3</sub> var nogulsnēt visu Cl). Tā tad nav šaubu, ka ūdeni saturošam preparātam pienākas otrā formula, un nupat aprakstītās reakcijas var ietilpināt sekošā formulā:

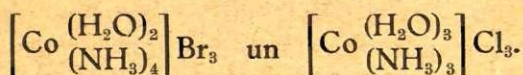


Līdz ar to ir dota iespējamība pateikt, vai ūdens saistīts pirmā vai otrā sfairā: ja savienojumu sildot viņa raksturs mainās, tad ūdens ir bijis saistīts pirmā sfairā; ja nē, tad ūdens atradās ārpus kompleksa.

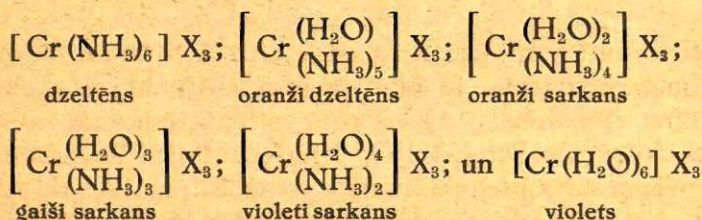
Bez tam šie savienojumi rāda, ka ūdenim vai ammonjakam izejot laukā no kompleksā kationa, viņu vietas aizņem negātīvas skābju atliekas, kuŗas nāk no aniona un caur to pazaudē spēju dissociēt ūdens šķīdumā. Otrādi, skābju atlieka nevar atstāt komplekso kationu, iekams viņas vieta nav ieņemta no kādas citas molekulas, jo koordinācijas skaitlis paliek arvienu 6.

Savienojumu  $\left[ \text{Co} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{Cl}_3$  sauc par akvo-pentammin-

kobalti-chlorīdu, un viņš agrāk bija pazīstams ar nosaukumu „rozeokobaltichlorīds“. Pie kobalta kā centrāliona izdodas tikai vēl divus NH<sub>3</sub> apmainīt pret H<sub>2</sub>O, iegūstot

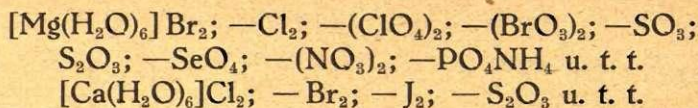


Turpretim ir pazīstama gandrīz pilnīga rinda Cr-savienojumu:

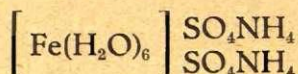


Šeit ammonjaks pakāpeniski tiek apmaiņīts pret ūdeni, un līdz ar to dzeltēnā krāsa pāriet violētā. Galu galā dabū

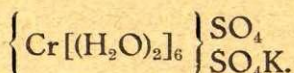
hidrātus. Tādu hidrātu ar citiem centrālātomiem ir ārkārtīgi daudz. Daži piemēri:



Mohr'a sāls:

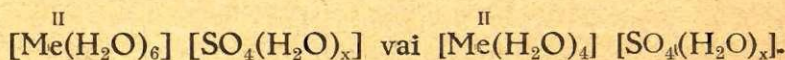


Šeit, zināms, var būt runa tikai par ūdeni, kas ciešāk saistīts, par kristalizācijas ūdeni. Visos šajos gadījumos centrālions no visām pusēm ir aplīpis ar  $\text{H}_2\text{O}$  molekulām, bet skābju atliekas saistītas viegli otrā sfairā. Ir zināmi arī gadījumi, kur centrālions aplīpis ar 2-reiz lielāku  $\text{H}_2\text{O}$ -molekūlu saitu, piem. pie alauniem. Par alauniem sauc 3-vērtīgo metālu sulfātus (Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir) kompleksā ar vienvērtīgo metālu (Li, Na, K, Rb, Cs) sulfātiem un ūdeni, pie kam ūdens molekulu daudzums arvien dalās ar 6 (6, 18, 24  $\text{H}_2\text{O}$ ). Agrāk alaunus uzskatīja par dubultsālīm. Cr-alauņa koordinācijas formula ir sekoša



Šeit ūdens ieiet kā divkārtēja molekūla ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>, un tas ir ļoti iespējams, jo tādas molekūlas pastāv ūdenī istabas temperatūrā.

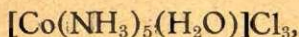
Bez tam ir vesela rinda hidrātu, kurus vēl nav izdevies sistematizēt. Sistematizācija tomēr izdodas pa lielākai daļai, ja hidrātūdeni sadalām starp anionu un komplekso kationu. Par piem. vītrioliem var dot šādu struktūru:



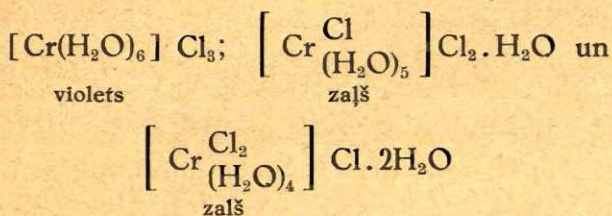
Un ne bez pamata: jo viss kristalizācijas ūdens nav vienādi stipri saistīts. Vieglāk saistītais ūdens atrodas anionā.

Violētais hidrāts  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  karstumā ūdens šķīdumā pāriet zaļā, patiesībā 2 zaļos savienojumos, no kuriem

ar  $\text{AgNO}_3$  var nogulsnēt tikai  $\frac{2}{3}$  un  $\frac{1}{3}$  no visa Cl. Te tā tad jau šķīdumā notiek tas pats process, kā pie sausa

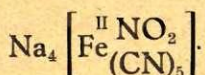


to karsējot pie  $100^\circ$ ; un tamdēļ visu triju chroma hidrātu koordinācijas formulas ir:

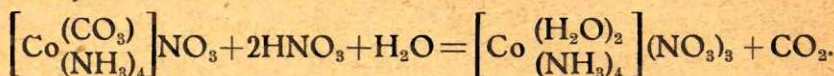


Mums te ir darīšana ar izomeriem savienojumiem. Tā kā šinī gadījumā izomerija rodas no tam, ka ūdens atrodas vai nu pavisam kompleksa iekšpusē, jeb pa daļai iekš- un ārpusē (bet arvien sastāda kopā 6 molekūlas), tad tādu izomeriju sauc par hidrātu izomeriju.

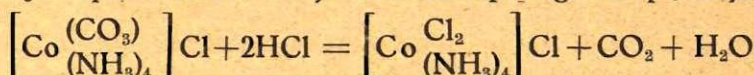
Āpmainot heksamminsavienojumos ūdeni pret skābju atliekām, nonākam pie jaunas savienojumu rindas: acidsavienojumiem. Jau minētais  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ , ko agrāk sauca par purpureo-kobaltī-chlorīdu, viņa karmīnsarkanās krāsas dēļ, pieder pie monacidotindas. Tā kā šinī savienojumā kompleksa ārpusē atrodas tikai 2 Cl-ioni, tad varētu domāt, ka centrālions šeit ir divvērtīgs. Vārot ar NaOH tomēr dabūjam melnu  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , kas norāda uz centrālātoma trīsvērtību. Centrālātoma vērtību pazīst pēc brīvo skābju atlieku vērtības summas iekš- un ārpus kompleksa. Savienojumā  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  — Co arī ir trīsvērtīgs (kopā 3 Cl-ioni), bet Mohr'a sāļi  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4\text{NH}_4)_2$  — dzelzs tikai divvērtīga, jo no 4 sērskābes negatīviem lādiņiem divi pienākas  $\text{NH}_4$ -ioniem, bet dzelzij paliek tikai 2. Dažos gadījumos centrālātoma vērtību mēdz apzīmēt ar romiešu ciparu, sevišķi kompleksos anionos, par piem.



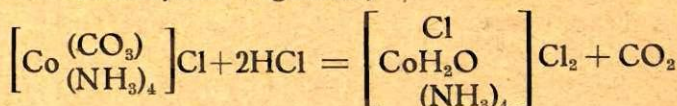
**3. Diacidosavienojumi.** Savienojums  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  pieder pie diacidorindas. Sevišķi svarīga un viegli sintezējama ir šīs rindas sāls  $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  — karbonato-tetrammin-kobaltichlorids, jo no tās viegli var iegūt veselu rindu jaunu savienojumu. Divvērtīgā atlieka  $(\text{CO}_3)^{2-}$  pie Co-centrāliona nav necik stipri saistīta, tā reaģē jau ar atšķaidītām skābēm:



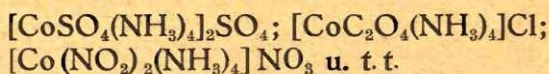
Iedarbojoties ar koncentrētām skābēm siltumā, var  $\text{CO}_3^{2-}$  apmainīt ar skābju atliekām pilnīgi vai daļai.



(dichloro-savienojuma iegūšana)

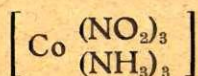


Pēdējais savienojums ir chloro-akvo-tetrammin-kobaltichlorids. Tādā pat ceļā var iegūt vēl:



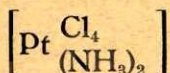
**4. Neelektrolīti.** Apmainot vēl vienu ammonjaka molekulu pret vienvērtīgas skābes atlieku, no savienojumiem ar 3-vērtīgu centrālatomu dabū neelektrolītus, piem.  $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ . Šo savienojumu Verners atradis diezgan sarežģītas sintezes ceļā. Spilgtie zili-zaļie kristalli aukstā ūdenī grūti šķīst, karstā vieglāk, bet šķīdums pēdējā gadījumā nokrāsojas violetā krāsā. Krāsas maiņai par cēloni tas apstākļis, ka minētais savienojums hidratizējas, tas ir, 3-ju Cl vietā stājas ūdens: rodas tri-akvo-savienojums  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$  un pie tam pārvēršas par elektrolītu (sk. 29. l. p.).

No Co-savienojumiem lai būtu minēts vēl



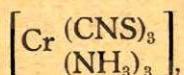
trinitro-triammin-kobalts. Šī sāls kristalizējas dzeltēni-brūnās adatās vai lapiņās, vāji šķīst aukstā ūdenī, drusku labāki karstā, pie tam nesadaloties. Piedzīvojumi rāda, ka kobalta amonjakāti ir krāsoti dzeltēni-brūnā vai brūnā krāsā, ja nitro-atliekas ir piesaistītas centrālīonam. Ja viņas turpretīm atrodas ārpus kompleksa, otrā sfairā, tās uz savienojuma krāsu iespaidu neatstāj. Ka  $\text{NO}_2$ -grupas stipri saistītas pie centrālīona, uz to norāda arī tas apstāklis, ka nedaudz atšķaidīta etiķa skābe sāli nesadala, pēdējā karstā skābē pat šķīst un pie atdzišanas izkristalizē. Šī sāls bija pirmā, pie kuņas apstiprinājās Vernerera teorija par neelektrolītiem, jo viņa strāvu tikpat kā nevada. Viss tas noder par pierādījumu augstāk minētai koordinācijas formulai.

No Pt-savienojumiem neelektrolīts ir



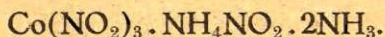
kuņš nāk priekšā divās stereoizomerās formās (sk. tālāk 41. l. p.). Tā kā Pt šeit ir četrvērtīgs, tad kompleksa iekšpusē ir 4 Cl-ioni.

No Cr-savienojumiem: trirodanato-triammin-chroms



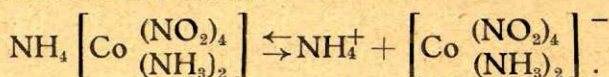
pulveris gaiši rozā krāsā, ūdenī nešķīst.

**5. Tetracido-diammin-savienojumi.** 1866. g. Erdmann's ieguva brūnu sāli, kuņas sastāvu izsaka formula:



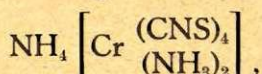
Kāda koordinācijas formula pienākas šai sālij? Izrādās, ka  $\text{NH}_4$ -iona vietā var ievest dažādus citus kationus, kā K, Rb, Cs, Ag u. t. t., pie kam savienojuma raksturs nemainās. Tas jau norāda, ka šinī gadījumā mums darišana ar kompleksu anionu: ievēdot 4-to skābju atlieku kompleksais kations pāri neelektrolītam pāriet kompleksā anionā (pie 3-vērtīgiem centrālātomiem). Visas 4  $\text{NO}_2$ -

grupas pie tam ir vienādi stipri saistītas ar Co-centrālioni, jo viņas tik viegli nevar apmainīt pret citiem skābju radikāļiem; arī atšķaidītas stipras skābes uz savienojumu neiedarbojas to sadalot. Savienojuma brūnā krāsa pie tam arī vēl norāda, ka 4 nitro-grupas saistītas ar centrālioni, kā tas nupat paskaidrots pie neelektrolītiem. Pārējās divas koordinācijas vietas kompleksā ionā tad piekristu divām NH<sub>3</sub>-molekulām. Saņemot kopā visu teikto, un ņemot vērā, ka savienojums, pēc vadītspējas spriežot, ūdens šķīdumos sadalās divos ionos, viņa koordinācijas formulu var rakstīt sekošā veidā:



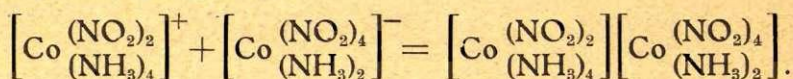
Tas ir ammonija-tetranitro-diammin-kobaltiats.

Piemērs no Cr-savienojumiem:

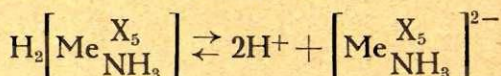


sarkanā Reinecke sāls.

Ņemot no diacido-rindas dinitro-tetrammīn-kobaltchlorīdu [Co(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl, kurā kobalts atrodas kompleksā kationā, un sajaļot šās vielas šķīdumu ar aprakstīto ammonija-tetranitro-diammīn-kobaltiāta šķīdumu, dabū kompleksu polimeru:



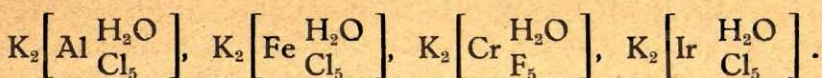
**6. Pentacido-monammīn-savienojumi.** Pie šīs grupas pieder savienojumi ar vispārīgu formulu:



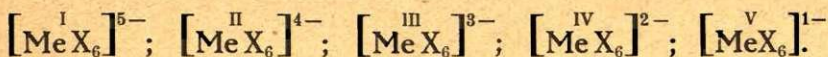
Nav pazīstami nedz 3-vērtīgā chroma, nedz kobalta savienojumi ar tādu kompleksu anionu, bet tādi ir pazīstami pie 2- un 3-vērtīgās dzelzs un pie 3-vērtīgā Ir. Piemērs Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>] — dinatrija-pentaciano-ammino-ferriats, dzeltēnā krāsā.



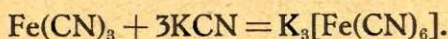
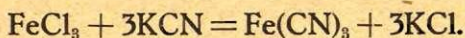
Biežāki ir sastopami pentacido-akvo-anioni. Piemēri:



**7. Heksacidosavienojumi.** Šī savienojumu grupa ir ļoti plaša, viņā ietilpst vesela rinda kompleksu ar 1, 2, 3, 4 un piecvērtīgiem centrālioniem. Ir pazīstami kompleksie anioni ar šādām vispārīgām formulām:

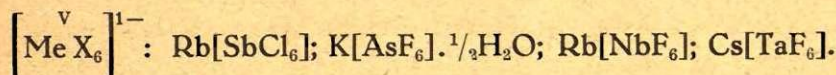
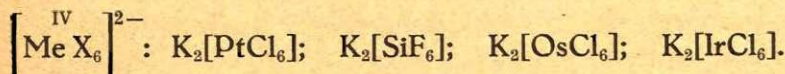
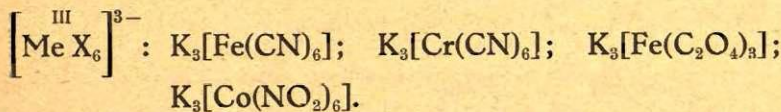
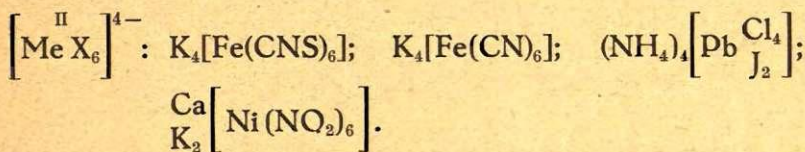
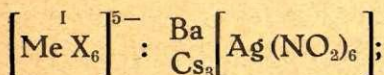


Šie kompleksi pa lielākai daļai iegūstami ļoti viegli; par piemēru:



Tie visi ir tipiski pievienošanas savienojumi („Anlagerungsverbindungen“, pēc Vernerera).

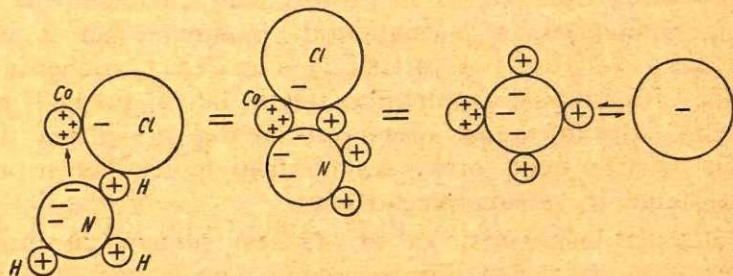
Piemēri:



## 8. KĀ CENTRĀLIONI VAR SAISTĪT NEUTRĀLAS MOLEKŪLAS?

Ka pozitīvi centrāļioni uz elektrostatisko spēku darbības pamata ir spējīgi saistīt negatīvus ionus, ir viegli saprotams. Bet nupat redzējam, ka pozitīvi centrāļioni var saistīt arī neuzlādētas molekulas, kā  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_2(NH_2)_2$ ,  $NH_2OH$  u. t. t., izveidojot pie tam samērā ļoti pastāvīgus savienojumus. Kā tas ir iespējams? Te jāizšķir divi gadījumi: 1) koordinējamai molekulai ir dipolmoments un 2) molekulai tāda nav.

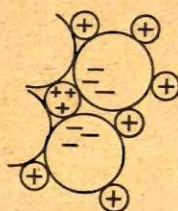
Pastāvīgs jeb permanents dipolmoments ir par piem. ammonjaka un ūdens molekulām; šie momenti ir samērā vāji, pie kam ūdenim tas ir lielāks nekā ammonjakam. Ja molekulai ir dipolmoments, tad tas nozīmē, ka pozitīvo un negatīvo elektrisko lādiņu smagumcentri nesakrīt, bet starp tiem ir noteikts atstatums. Ja  $CoCl_3$ -šķīdumā ievad  $NH_3$ , tad kompleksā kationa  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  rašanās var iedomāties sekošā kārtā:  $CoCl_3$ , kurš satur 3-vērtīgu kationu, ūdensšķīdumā pilnīgi dissociē maz; tur no pakāpeniskās dissociācijas būs arī  $CoCl^{2+}$  ioni. Tādam ionam lai tuvojas  $NH_3$  molekula. Ienākot šī iona spēku laukā,  $NH_3$  negatīvais pols tiks pievilkt, bet pozitīvais atgrūsts (zīm. 5), atstatums starp  $NH_3$  elektriskiem smaguma punktiem palielināsies un dipolmoments pieaugs (inducētais dipolmoments).



Zīm. 5.

Co-ammonjakāta rašanās (schēmatiski).

Līdz ar dipolmomenta pieaugšanu pastiprināsies arī saistība starp  $\text{Co}^{3+}$  un  $\text{NH}_3$ . Ja ammonjaka ir pietiekošā daudzumā, tas iespiedīsies starp Co-ionu un Cl-ionu, nobīdīdams pēdējo otrā sfairā, kā zīmējumā rādīts. Šis process atbilst *V e r n e r a* nosaukumam šādiem savienojumiem: „Einlagerungsverbindungen“ (ievienošanas savienojumi). Beigās 6 molekulas  $\text{NH}_3$  ielēns Co-ionu no visām pusēm, radīdamas kopā cieši saistītu kompleksu (zīm. 6). Zināms,



Zīm. 6.

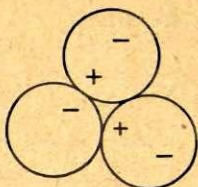
Dala no kompleksa  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

ammonjakā inducētais dipolmoments nav tik stiprs, lai kompleksam  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$  uz ārieni vairs lauka nebūtu. Tas joprojām vēl darbojas kā pozitīvs ions, un kā tāds ir spējīgs saistīt vēl 3 negatīvus ionus otrā sfairā, bet tie ūdensšķīdumā atskaldās nost kā ioni, jo atstatums starp Cl un Co-centrālioni ir palielinājies.

Tā kā ūdenim ir lielāks dipolmoments nekā ammonjakam, tad sagaidāms, ka hidrāti būs stabilāki nekā ammonjakāti. Patiesībā tas ir otrādi. Tas izskaidrojams ar to, ka ammonjakam permanentais moments gan ir mazāks nekā ūdenim, bet totiesu inducētais moments ir lielāks. Ammonjaka molekula stipra lauka tuvumā polarizējas stiprāki nekā ūdens un tamdēļ arī pirmā tiek ciešāk saistīta nekā otrā. Ammonjaka molekulas stiprai polarizācijai ir vairāki pierādījumi.

Tālāk ir iespējams, ka arī tādiem ioniem un molekulām, kam pastāvīga dipolmomenta nemaz nav, ionu tuvumā tāds var inducēties un caur to molekulas tiek saistītas. Ions, kurš rodas pateicoties tādām inducētām

dipolmomentam, laikam ir  $[J_3]^-$  savienojumā  $K[J_3]^{12}$ : J-ions izsauc dipolmomentu  $J_2$  molekulā (zīm. 7). Beigās



Zīm. 7.  
 $[J_3]^-$  rašanās

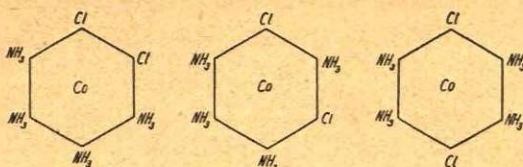
ari subhalogenīdus, kā  $Ag_2F$ , var uzskatīt nevis par zemākās kārtas savienojumiem, bet par kompleksiem, kuŗos neitrāls sudraba atoms tiek caur polārizāciju saistīts pie viena no  $AgF$  ioniem.

## 9. OKTAĒDRA SCHEMAS ĶĪMISKAIS PIERĀDIJUMS. STEREOIZOMERIJA.

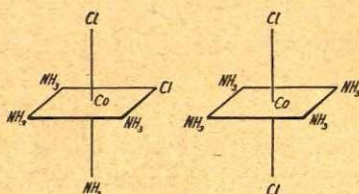
Kompleksā, kuŗā visas 6 koordinācijas vietas aizņem 6 vienādi ligandi, piem.  $K_2[PtCl_6]$ , jāpieņem, ka šie ligandi atrodas arī vienādā stāvoklī pret centrālo ionu. Ģeometriskās figūras, kas atbilst šādam sakārtojumam, ir oktaēdrs telpā un sešstūris plāksnē. Kādam no šīm 2 uzbūves iespējamībām dot priekšroku, izdevās noskaidrot pie gadījuma, kad ap centrālo ionu ar koordinācijas skaitli 6, ir sakārtoti 4 vienādi ligandi, bet pārējie divi savā starpā gan vienādi, bet atšķiŗas no pirmajiem četriem. Tad ir iespējama telpiskā jeb stereoisomerija. Skatoties pēc tā, vai šie 6 ligandi ap centrālionu ir sagrupēti plāksnē vai telpā, ir sagaidāmi trīs vai divi izomeri savienojumi. Par piem.

<sup>12)</sup> Pēc van Arkel un de Boer, Rec. trav. chim. Pays-Bas 47, 602, 1928.

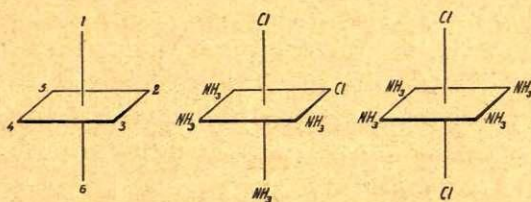
savienojums  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  būtu sastopams sekošās formās, ja ligandi ap centrālonu būtu sakārtoti plāksnē:



un



ja sakārtojums būtu telpisks, ortāēdra stūros. Citu iespējamību vairs nav. Verners parādīja, ka līdzīgi savienojumi sastopami tikai divās stereoizomerās formās. Ar to ir pierādīts, ka ligandu sakārtojums ap centrālonu ar koordinācijas skaitli 6 var būt tikai telpisks (oktaēdra stūros), bet nekādā ziņā plāksnē. Lai stereoizomerās formas katru reizi nevajadzētu zīmēt, Verners šīm formām ievēdī speciālus apzīmējumus. Apzīmējot oktaēdra stūrus skaitļiem 1—6, stereoizomerus var nosaukt divējādi (zīm. 8):



Zīm. 8.

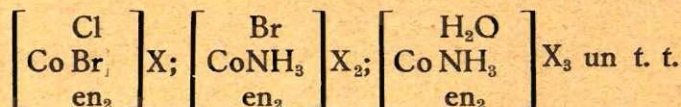
Oktaēdra stūru apzīmējums.

Šķautņu substitūcija: cis-, jeb 1,2-stāvoklis

Aksiālā substitūcija: trans-, jeb 1, 6-stāvoklis.

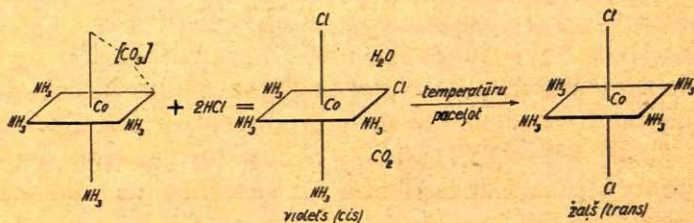
Savienojumu  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  sauks: cis-, jeb 1,2-dichlorotetrammin-kobaltichlorīds.

Stereoizomeri savienojumi rodas arī tad, ja divas koordinatīvās vietas aizņemtas ar dažādiem ligandiem un  $\text{NH}_3$  vietā stājas citas molekulas, par piem. etilēndiammins,  $(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)_2$ , kuŗu īsumā apzīmē ar  $\text{en}$  un kuŗa katra molekula aizņem divas koordinācijas vietas. Piemēri:



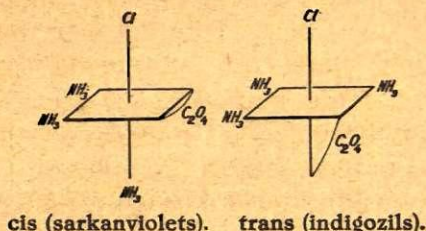
katrs no šiem savienojumiem sastopams divās stereoizomerās formās.

Stereoizomerās formas izšķiras savā starpā krāsas un šķīstamības ziņā. Tā  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  ir sastopams violetā (violeto-savienojumu rinda) un zaļā veidā (prazeo-rinda). Atliek noskaidrot, kāda konfigurācija pierakstāma violetai, un kāda zaļai formai. Šeit palīgā nāk divvērtīgo radikāļu izturēšanās, kuŗi ievesti kompleksā Cl vietā. Izrādās, ka karbonātosavienojumi (sk. 32. l. p.) sastopami tikai vienā formā, tāpat sulfāto-, oksalāto- u. c. savienojumi. Nav pazīstami divi karbonātoizomeri, lai gan teorētiski būtu iespējami. Tamdēļ ar lielu varbūtību pieņem, ka  $[\text{CO}_3]^{2-}$  ieņem divas koordinācijas vietas cis- jeb 1, 2- stāvoklī. Pieņēmums, ka  $[\text{CO}_3]^{2-}$  atrodas 1,6- jeb trans-stāvoklī, ir nedabīgs, jo molekulai tad būtu pārlietu jāizstiepjas garumā, un katra lielāka temperatūras kustība šo stāvokli iznīcinātu. Iedarbojoties uz karbonātosavienojumiem ar HCl pie ļoti zemas temperatūras, iegūst violetos dichloro-savienojumus, kuŗi pie parastās temperatūras pāriet zaļajos. Tāpat zaļo var iegūt, uz karbonātosavienojumiem iedarbojoties ar HCl pie parastās temperatūras:



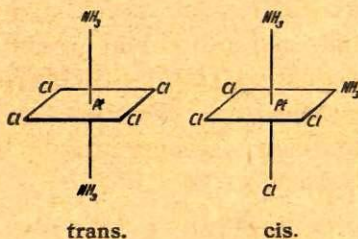
Tā tad violetam dichloro-savienojumam pienākas cis-forma, bet zaļajam trans-forma. Pieņēmus, ka divvērtīgas skābes un arī bāzes ieņem kompleksā divas blakus stāvošas koordinācijas vietas (1,2), ir izskaidrojais arī dažas citas šo savienojumu īpašības, un tamdēļ uzskatāms par pareizu.

Stereosavienojumi sastopami ļoti daudzi arī neelektrolītu grupā. Šeit lai būtu minēti divi piemēri: ir pazīstami divi chloro-oksalāto-triammin-kobalti, viens sarkani-violeti, otrs indigo-zils. Var pierādīt, ka tiem pienākas sekoša konfigurācija:



Stereoizomerija šeit rodas no tam, ka  $\text{Cl}^-$  un  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$  atrodas vai nu cis-, vai trans-stāvoklī.

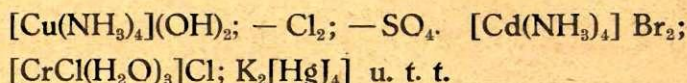
Tetrachloro-diammin-platīns arī pazīstams divos veidos: šeit stereoizomerija tiek radīta pateicoties divu  $\text{NH}_3$ -molekūlu dažādiem stāvokļiem:



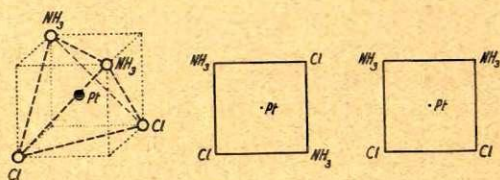
Trans-savienojums ir citrondzeltēns pulveris, 1 daļa šķīst 100 daļās ūdens; cis-savienojums ir oranži dzeltēns, 1 daļa šķīst 300 daļās ūdens. Abas formas ļoti pastāvīgas, koncentrēta slāpekļskābe un sērskābe uz viņām nedarbojas.

## 10. PĀRSKATS PAR SAVIENOJUMIEM AR KOORDINĀCIJAS SKAITLI 4.

1. **Divvērtīgi centrāļioni.** Kompleksie savienojumi ar koordinācijas skaitli 4 ne ar ko neatšķiras, telpisko uzbūvi izņemot, no savienojumiem ar koordinācijas skaitli 6. Sastopami tā paša tipa ammini, tā paša tipa akvo- un acidsavienojumi, neelektrolīti, kompleksie anioni un kationi. Starpība tikai tā, ka koordinācijas skaitļa 6 vietā nāk 4, par piem.:



Kas attiecas uz 4 ligandu sakārtošanu ap centrālatomu, tad pastāv divas iespējamības: tie var sakārtoties telpā (tetraēdra stūros) un var sakārtoties plāksnē (kvadrāta stūros). Jautājumu par telpisko jeb plāksnes uzbūvi izšķir atkal izomeru skaits. Savienojuma dichloro-diamminplatīna (neelektrolīta) uzbūvi var tamdēļ rakstīt:



Tetraēdra formula. Zīm. 9. Kvadrāta formulas.

trans cis.

Pirmai formai izomeru nav, bet otrā, plāksnes forma, parāda divus izomērus. Un tiešām  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  eksistē divās formās: dzeltēna kristalīniska pulvera (trans) un dzeltēnu adatu veidā (cis). Tamdēļ pieņem, ka pie kompleksiem savienojumiem ar koordinācijas skaitli 4, ligandu sakārtojums ap centrāļionu lielākā savienojumu vairumā ir plāksnē.

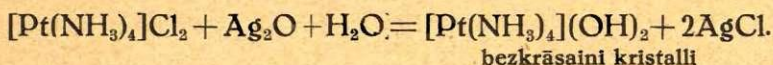


$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  iegūst sekošā ceļā:  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ , kurš viegli sintezējams ( $\text{PtCl}_4 + 2\text{HCl}$ ), tiek karsēts līdz  $300^\circ$ ; tad notiek sadalīšanās par platohlorīdu:



$\text{PtCl}_2$  ar  $\text{NH}_3$  dod  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ; šo savienojumu karsējot zem spiediena ar  $\text{HCl}$  iegūst  $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ , bet ar koncentrētu  $\text{HCl}$  dabū neelektrolītu  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ; arī sausu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  karsējot iegūst to pašu savienojumu.

Ar savienojumu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  var rīkoties tāpat, kā par piem. ar  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ :



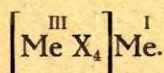
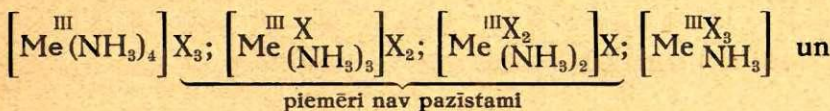
un iegūt veselu rindu citu savienojumu.

Tālāk, kompleksus ar Pt anionā dabū,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  reducējot ar  $\text{SO}_2$ :  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ , rubīnsarkans. Iedarbojoties ar  $\text{AgNO}_3$ , izkrīt sarkanais sudraba-tetrachloro-platoāts:

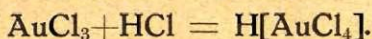
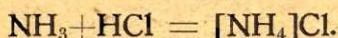


Koordinācijas skaitlis 4 sastopams ne tikai pie 2-vērtīgiem, bet arī pie 1, 3, 4, 5 un 6-vērtīgiem centrālioniem.

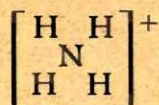
**2. Trīsvērtīgi centrālioni.** Pie šīs grupas pieder savienojumi, kuŗos komplekss var ietīt kā anionā tā arī kationā. Šo savienojumu vispārējās formulas ir:



Jo sevišķi no svara ir ammonija-iona uzbūve, tamdēļ jāiesāk ar to. Var rakstīt:

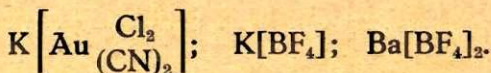
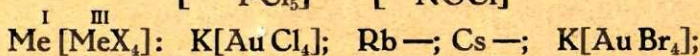
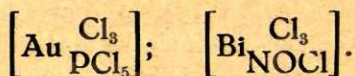
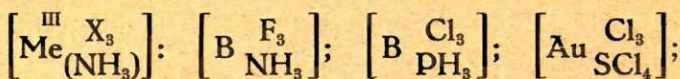
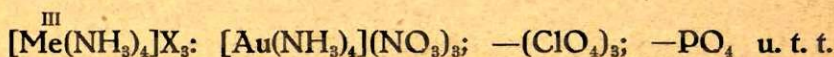


No šīm divām reakcijām redzams, ka tetrachlora-zelt-skābes un ammonija-chlorida rašanās ir pilnīgi vienāda. Abos šajos savienojumos centrālioni ir trīsvērtīgi, un nav nekāda iemesla pieņemt, ka ammonija chloridā slāpeklis ir piecvērtīgs, kā to agrāk domāja. Kompleksā



vīsi 4 ūdeņraži ir pilnīgi vienlīdzīgi un  $\text{Cl}^-$  otrā sfairā pieder visam kompleksam, bet ne kādam no ūdeņraža ioniem<sup>13)</sup>. Šis uzskats, ka visos ammonija savienojumos ietilpst komplekss  $[\text{NH}_4]$ , izrādījies par ļoti izdevīgu, jo viņš izskaidro visas šo savienojumu īpašības, kamēr agrākā teorija (5-vērtīgais slāpeklis ammonija-ionā) ik uz sola atdužas uz lielām grūtībām. Verners uzskatu par  $[\text{NH}_4]^+$  kompleksu attīstīja 1902. gadā.

Piemēri uz:

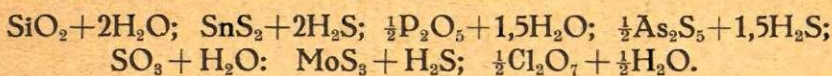


**3. 4, 5 un 6-vērtīgi centrālioni.** Šī grupa ļoti plaša, un šeit tiks apskatīti tikai tie savienojumi, kuŗos 4 koordinācijas vietas aizņem skābeklis un sērs (skābekļaskābēs

<sup>13)</sup> Pastāv arī uzskats, ka ammonija ionā kā centrālions darbojas viens no ūdeņraža ioniem:  $[\text{H}(\text{NH}_3)]\text{Cl}$ . Šī formula tiek balstīta ar to, ka pie zemām temperatūrām eksistē poli-ammonjakāti:

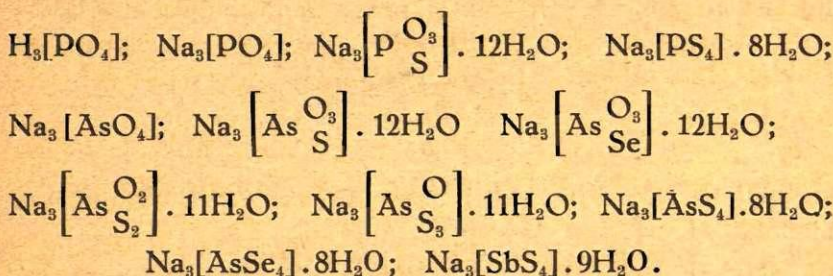
$[\text{H}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ ;  $[\text{H}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ;  $[\text{H}(\text{NH}_3)_7]\text{J}$ , u. t. t.

un sulfosālīs). Tas apstākļis, ka skābekļis pa lielākai daļai spēj aizņemt tikai 4 koordinācijas vietas, izskaidro to savādo likumību, ka dioksidi pievieno  $2\text{H}_2\text{O}$ , radīdami attiecīgo skābi (tāpat sulfidi —  $2\text{H}_2\text{S}$ ), pentoksidi —  $1,5\text{H}_2\text{O}$  un heptoksidi tikai  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Piemēri:



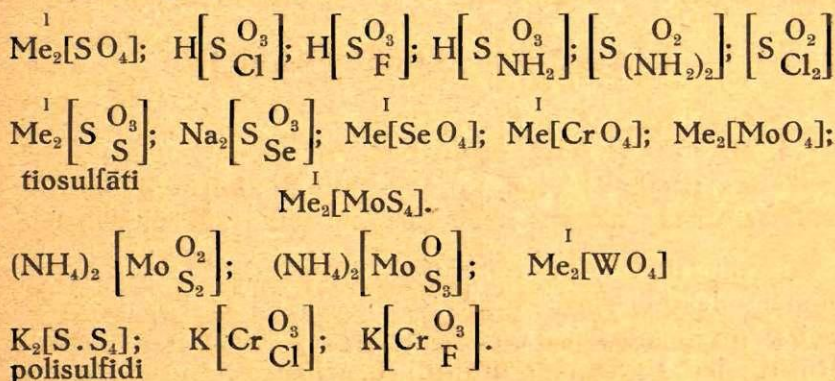
Skābekļa skābju koordinācijas formulas ir visas līdzīgas jau apskatītām sērskābes un fosforskābju formulām (sk. 17—21. l. p.). Tāpēc šeit tiks minēti tikai piemēri. Ar četrvērtīgiem centrālioniem sastopamas skābes un sāļis:  $\text{H}_4[\text{SiO}_4]$ ;  $\text{Na}_4[\text{SiO}_4]$ ;  $\text{Mg}_2[\text{TiO}_4]$ ;  $\text{Na}_4[\text{SnS}_4]$ ;  $\text{Pb}_2[\text{PbO}_4]$ .

Piecvērtīgi centrālioni ir savienojumos:

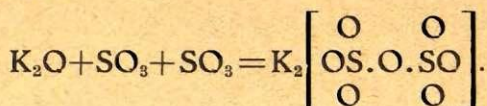


Sevišķi pie natrija sulfoarsenātiem redzama ļoti labi skābekļa pakāpeniska apmaiņa pret sēru.

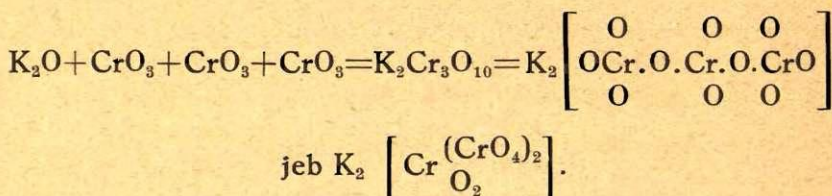
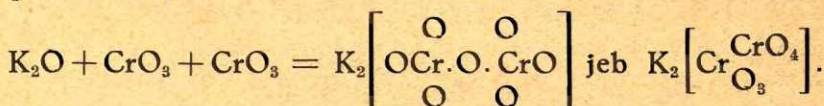
Sešvērtīgi centrālioni ir savienojumos:



Tālāk ir iespējams vienu skābekli skābēs apmainīt pret veselu grupu. Par piem. pirosērskābi mēs varam uzskatīt kā sērskābi, kurai viens skābeklis apmainīts pret veselu  $SO_4$ -kompleksu:

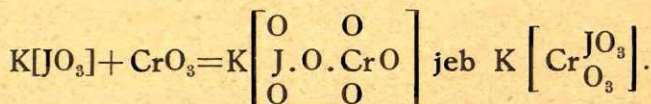
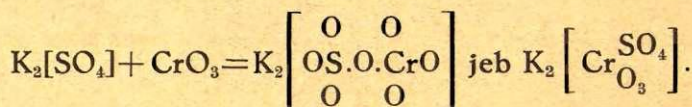


Līdzīgas koordinācijas formulas būs bichromātiem un polichromātiem:



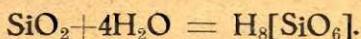
Pēdējā sāļi 2 skābekļi apmainīti pret  $CrO_4$ -kompleksiem.

Visas skābes, kas uzbūvētas nupat aprakstītā veidā, saucam par izopoliskābēm. Ja turpretim skābekli apmaina pret citas skābes kompleksu, mums darīšana ar heteropoliskābēm; par piem.:

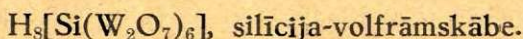


Ja apmaina vairākus skābekļus pret citiem radikāļiem, nonāk pie diezgan sarežģītām heteroskābēm, kuras pirmo reizi, piemērojot Vernera teoriju, sākuši sistematizēt Rosenheim's un Miolati. Silīcija-volfrāmskābes var

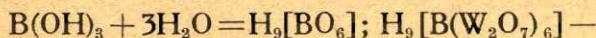
par piem. atvasināt sekošā veidā: iedomāsimies, ka  $\text{SiO}_2$  pievieno tik daudz ūdens, lai rastos skābe ar koordinācijas skaitli 6:



Tagad šai hipotētiskajā skābē visus 6 skābekļus apmainot pret  $\text{WO}_4$  jeb  $\text{W}_2\text{O}_7$  grupām, pa daļai vai pavisam, dabūjam:



Nemot citas skābes:

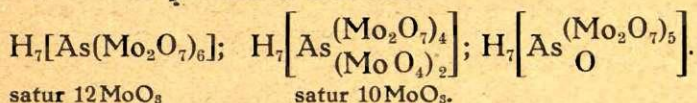


— bora-volfrāmskābe.



— fosfora-volfrāmskābe.

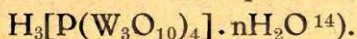
Ārsēna-molibdēnskābju ir vesela rinda. Dažām no tām **Rozenheims** pieraksta formulas:



satur 12  $\text{MoO}_3$

satur 10  $\text{MoO}_3$ .

Jaunākie rentgenografiskie pētījumi **Bragg'a** laboratorijā Manchesterā ir pilnīgi noskaidrojuši dažu heteropoliskābju uzbūvi. Tā 12-fosfor-volfrāmskābes uzbūve un formula ir drusku savādāka nekā pēc **Rozenheima**:



Lai formāli atvasinātu šīs skābes, nav jāiziet no skābes ar centrālonu ar koordinācijas skaitli 6, bet gan ar tādu ar 4, kā tas parādīts zemāk, ievēdot katra skābekļa vietā  $\text{W}_3\text{O}_{10}$  grupu<sup>15)</sup>:

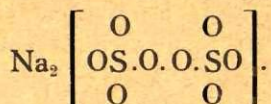
Heteropoliskābe.	Vienkāršā skābe.	Elementāršūnas lielums 5-hidrātā $\bar{\text{A}}$ -vienībās.
$\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$	$\text{H}_3[\text{PO}_4]$	12,14
$\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$	$\text{H}_4[\text{SiO}_4]$	12,11
$\text{H}_5[\text{B}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$	$\text{H}_5[\text{BO}_4]$	12,11

<sup>14)</sup> J. F. Keggin, Proc. Roy. Soc. 144, 75, 1934; arī J. W. Illingworth un J. F. Keggin, Journ. chem. Soc. London 1935, 575—580.

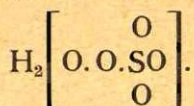
<sup>15)</sup> R. Signer un H. Gross, Helv. chim. Acta XVII, 1076, 1934.

ēdriski ap P, Si vai B centrāliem. Pārējie ir tā sadalīti, ka ap katru W-ionu atrodas 6 skābekļi (oktaēdra stūros). 12 tādi [WO<sub>6</sub>]-kompleksi ielenc [PO<sub>4</sub>]-kompleksu no viņām pusēm. Ka skābekļa atomu skaits formulā ir mazāks par 1×4+12×6=76, izskaidrojams ar to, ka daudzi skābekļa atomi P- un W-kompleksiem ir kopīgi. Tāda fosforvolfrāmskābju uzbūve izskaidro ļoti labi šo skābju ķīmiskās īpašības, kā stabilitāti, šķīstamību, tendenci saistīties ar ūdens un zināmām organiskām molekulām.

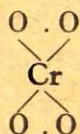
Cita konstitūcija ir tā saucamām pārskābēm; tās ir tādas, kuŗas var atvasināt no H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, jeb kuŗas satur grupu -O-O-. Sēra pārskābi Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> var iedomāties, ka viņa rodas no H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ievēdot starp H un -O-O- divas SO<sub>3</sub> grupas:



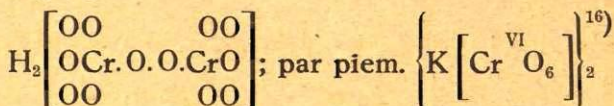
Sulfomonoperskābe — ievēdot vienu SO<sub>3</sub>:



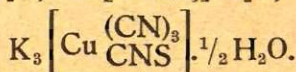
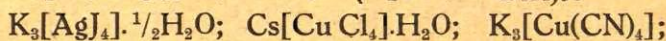
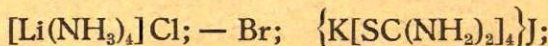
Zilos perchromātus — ievēdot CrO<sub>5</sub> (CrO<sub>5</sub> uzbūve ir



: O un satur divas -O-O- grupas):

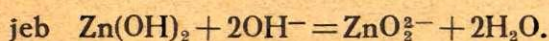
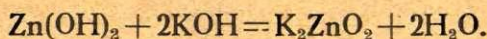


4. **1-vērtīgi centrāliem.** Piemēri:

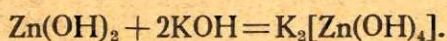


<sup>16)</sup> W. Klemm un H. Werth, Z. f. anorgan. Chemie 216, 127, 1933. Turpat agrākā literatūra.

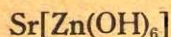
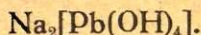
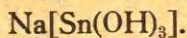
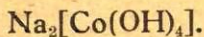
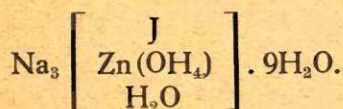
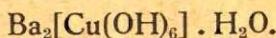
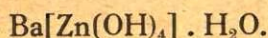
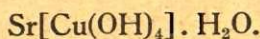
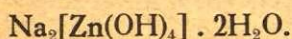
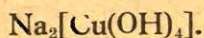
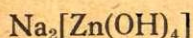
5. **Āmfoterie elementi.** Noslēdzot šo nodaļu, nevar ne-  
pieminēt Vernera uzskatus par amfoteriem ele-  
mentiem. Pēdējā laikā viņa uzskatus attīstījis, padziļi-  
nājis un stipri paplašinājis Scholder's ar līdzstrād-  
niekiem<sup>17)</sup>. Pēc šiem jaunajiem uzskatiem amfoteru  
elementu nemaz nav. Āgrāk rakstīja:



Cinka hidroksids varēja reaģēt kā sārms un kā skābe,  
radīdams pēdējā gadījumā cinkātus, viņš bija amfoters.  
Pēc Vernera tā pati reakcija būtu jāraksta:



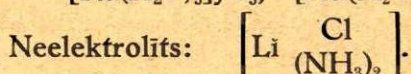
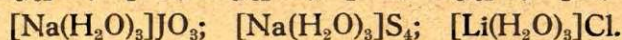
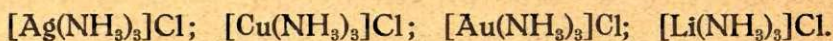
Tā tad neeksistē  $\text{ZnO}_2^{2-}$ , bet gan  $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ . Pie tam  
 $\text{Zn(OH)}_2$  nemaz sārma nešķīst, bet tiek peptizēts, radī-  
dams koloīdu šķīdumu. No šī vielokļa  $\text{K}_2[\text{Zn(OH)}_4]$  ir  
pievienošanas savienojums un kompleksam negātīvo uz-  
lādējumu dod divas koordinātīvi saistītas hidroksilgrupas.  
Ka tiešām tādi savienojumi pastāv, to pierādīja Schol-  
ders, izolēdams veselu rindu šādu savienojumu. Šeit ir  
pievesti daži no tiem:



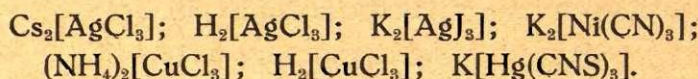
<sup>17)</sup> R. Scholder, Z. f. angewandte Chemie 46, 509, 1933. Tur-  
pat minēti oriģināli.

# 11. PIEMĒRI SAVIENOJUMIEM AR KOORDINĀCIJAS SKAITĻIEM 3, 2, 1 un 8.

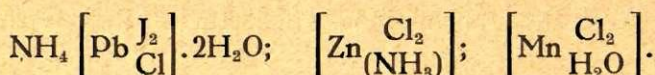
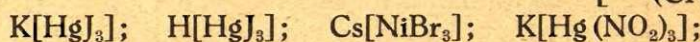
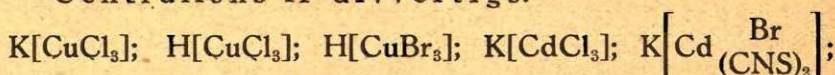
Koordinācijas skaitlis 3. Komplekss ir kationā, centrālions vienvērtīgs.



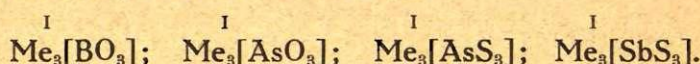
Komplekss ir anionā:



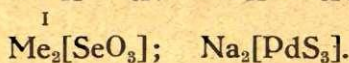
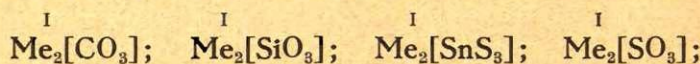
Centrālions ir divvērtīgs:



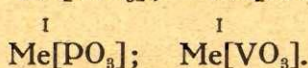
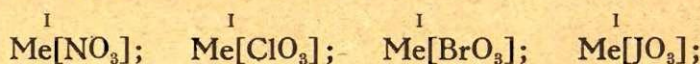
Centrālions ir 3-vērtīgs:



Centrālions ir 4-vērtīgs:

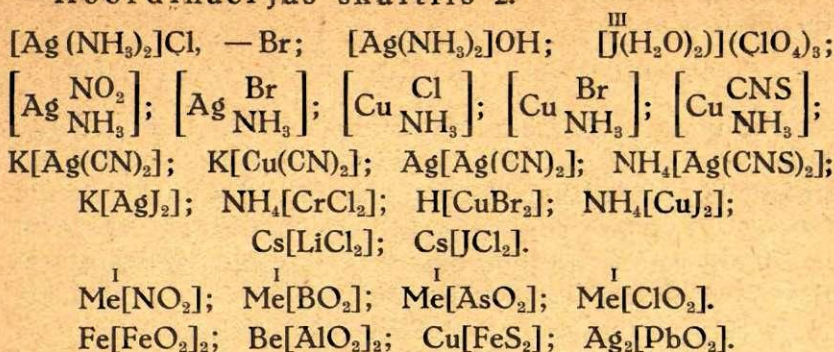


Centrālions ir 5-vērtīgs:

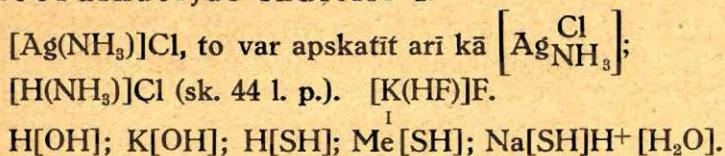




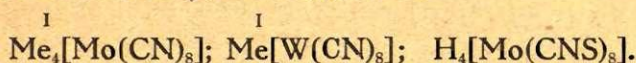
## Koordinācijas skaitlis 2.



## Koordinācijas skaitlis 1.



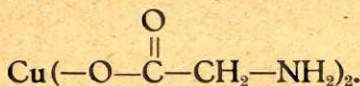
## Koordinācijas skaitlis 8.



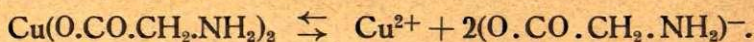
Šo nodaļu noslēdzot, jāaizrāda, ka pastāv arī kompleksi savienojumi ar koordinācijas skaitli augstāku par 8, tad tādi ar 7 un 5, lai gan nelielā skaitā. Sevišķi par pēdējo skaitli jaunākā laikā parādījušies vairāki darbi. Plašākus norādījumus par minētiem kompleksiem atrod grāmatā: R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen.

## 12. IEKŠĒJIE KOMPLEKSIE SAVIENOJUMI.

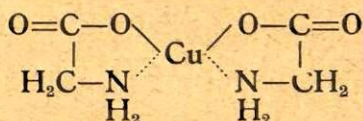
Šķīdinot CuO amīdoetiķskābē ( $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ), dabū tumši zilu šķīdumu, kurš atgādina kompleksu ionu  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Savienojuma uzbūvi mēģinājis noskaidrot 1904. g. Ley's, pierakstot viņam formulu:



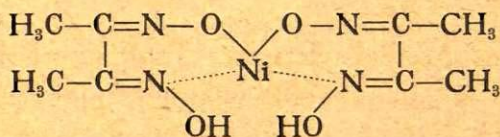
Ja savienojumam tāda uzbūves formula, būtu sagaidāma disociācija:



Šķīdumam vajadzētu būt Cu-iona krāsā (kā  $\text{CuSO}_4$ ); iedarbojoties ar  $\text{NaOH}$ , būtu jāizkrīt  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nogulsnēm un ar  $\text{H}_2\text{S}$  jārodas melnam  $\text{CuS}$ . No viša tā tomēr ne vēsts. Ley'a formula tamdēļ nav pareiza. Apskatot amīdoetiķaskābi no koordinācijas teorijas viedokļa, redzam, ka N viņā ir koordinātīvi nepiesātināts: viena vieta vēl ir brīva (N koordinācijas skaitlis ir 4). Tāpat arī vaņam ir divas brīvas koordinātīvās saites. Savienojums pats par sevi var koordinātīvi piesātināties, ja skābes molekūla saliecas 5-stūrī. Tādā gadījumā Cu-ions koordinātīvi saistīs N-ionu, un brīvās vietas tiks aizņemtas. Āugšā minētā savienojuma koordinācijas formula tamdēļ būs:



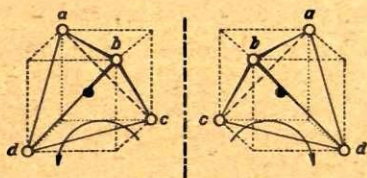
Šādus savienojumus, kuņi paši sevi koordinātīvi piesātinā, sauc par iekšējiem kompleksiem savienojumiem. Uzrakstītā formula izskaidro ļābi savienojumu izturēšanos (nedissociē, nevar nogulsnēt vaņu) un viņa krāsu. Iekšējo kompleksu ir ļiels skaits un to uzbūve sarežģīta. Tā saucamās krāsu lakas arī ir iekšējie kompleksi, par piem. Sn-iona savienojums ar alizarīnu. Zināma nozīme viņiem piekrīt analitiskajā ķīmijā: tā sarkanais niķeļa dimetil-glioksīms arī ir iekšējs komplekss savienojums:



Šis savienojums ļoti grūti šķīst ūdenī, vēl grūtāk šķīstošs ir Ni-difenil-glioksīms.

### 13. OPTISKI AKTIVI KOMPLEKSI SAVIENOJUMI.

Ilgu laiku valdīja uzskats, ka optiskā aktīvitāte ir īpašība, kuŗa piemīt tikai organiskiem savienojumiem. Bet Verner'a teorija paredzēja arī neorganiskus optiski aktīvus savienojumus, un proti, uz sekošā pamata. Pēc van't Hoff'a un Le Bel'a organiski savienojumi ir optiski aktīvi, vai saskaldāmi tādos arvien tad, ja savienojumā ir asimetrisks C-atoms. Tas ir tāds ogleklis, kuŗa četras valences piesātinātas dažādiem atomiem vai atomu grupām, kas sakārtotas tetraēdra stūros. No šīm sastāvdaļām arvien var sakombinēt 2 atsevišķas molekūlas tā, ka vienu otrā nevar ievietot, lai vienveidīgie ligandi sakristu. Viens pret otru tie attiecas kā priekšmets pret attēlu spoguļi, jeb kā kreisā pret labo roku (zīm. 10).



Zīm. 10.

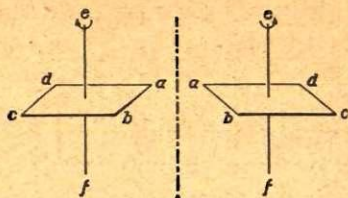
Asimetriski C-atomi.

Ligandi sakārtoti tetraēdra stūros

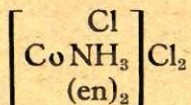
Kamēr grupas c-b-d zīmējuma labā pusē seko viena otrai pulksteņa rādītāja virzienā, tikmēr otrā savienojumā to secība iet pretējā virzienā. Tādi savienojumi ir optiski aktīvi, tas ir, griež polārizācijas plāksni uz kreiso vai labo pusi.

Glūži tāpat tas ir ar kompleksiem ioniem: ja centrālions ir asimetrisks, tad savienojumu var saskaldīt 2-ās optiski aktīvās komponentēs. Formāli optiskā aktī-

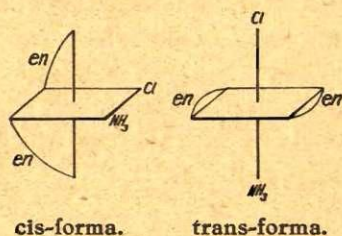
vitāte ir iespējama, ja sakārtojums ap centrālionu ir sekošs:



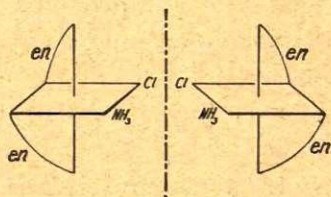
Molekūlas vienu otrā nevar ievietot arī tad, ja *d* vietā nāk vēl viena *c* grupa. Pirmais savienojums, ko Ver-ner'am (1911. g.) izdevās saskaldīt optiski aktīvās sastāvdaļās, bija



chloro-amino-dien-kobalti-chlorīds<sup>18)</sup>. Šis savienojums eksistē 2-ās stereoizomerās formās.

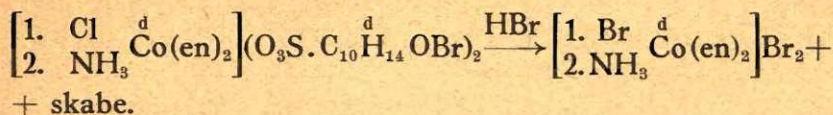


Asimetriskais centrālions ir cis-formā, tamdēļ tikai šo formu var saskaldīt komponentēs. Cis-formas optisko izomeru uzbūves formulas ir:



<sup>18)</sup> en- etilēndiamīns, aizņem 2 koordinācijas vietas.

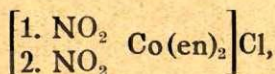
Verners šo savienojumu saskaldīja, iedarbojoties uz racemātu ar labo bromkamparsulfonskābi, kuŗa ar kompleksa labo pusi dod grūtāk šķīstošu savienojumu nekā ar kreiso formu. Uz šo savienojumu iedarbojas tad ar HBr.



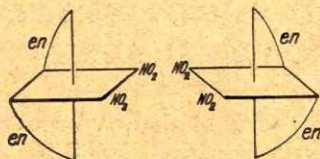
Bromīdu vēlāk pārved chloridā. Šis savienojums uzrāda pie gaismas viļņa garuma = 656,3 mμ rotāciju  
 $M = 168,7^\circ$ .

Optiskā aktīvitāte paliek, ja NH<sub>3</sub> apmaina pret citām grupām, par piem. pret NO<sub>2</sub>. Viņa paliek arī tad (tikai leņķis mainās), ja Co centrāliona vietā ievēd citu, par piem. Cr.

Tuvāk apskatot asimetrisko cis-formu, redzam, ka optiskā izomerija arī tad iespējama, ja a=b. Ārī šinī gadījumā abas formas attiecas viena pret otru, kā priekšmets pret attēlu spogulī, neskatoties uz to, ka šeit par asimetrisku centrālionu ņemaz vairs nevar būt runa. Āsimmetriska ir visa molekūla, šeit darīšana ar molekūlārasimetriju I. Šis gadījums realizēts pie cis-dinitro-dien-kobalti-chlorida.

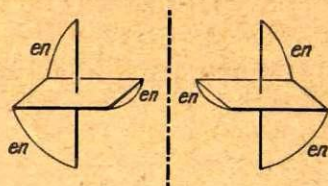


viņu saskaldot 2-ās optiski aktīvās komponentēs:

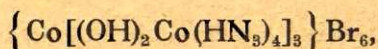


Var iet vēl tālāk un arī 2-as pēdējās NO<sub>2</sub>-grupas apmainīt pret vienu etilēndiammīnu: trien-kobalti-chloridā

$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ , mums asimetriska centrāliona vairs nav, bet asimetriska atkal ir visa molekūla (molekulārasimetrija II):



Visos šajos savienojumos ieiet organiski radikāli un varēja domāt, ka optiskā aktivitāte tiek izsaukta pateicoties šiem radikāliem. 1914. g. Verneram izdevās sintezēt un saskaldīt (tāpat ar brom-kamparsulfonskābes palīdzību) optiski aktīvos antipodos tīri neorganiskās dabas savienojumu



tas ir dodekammin-heksol-tetrakobalti-bromīds (molekulār-asimetrija II). Šī savienojuma kreisais antipods uzrādīja milzīgu griešanās spēju:

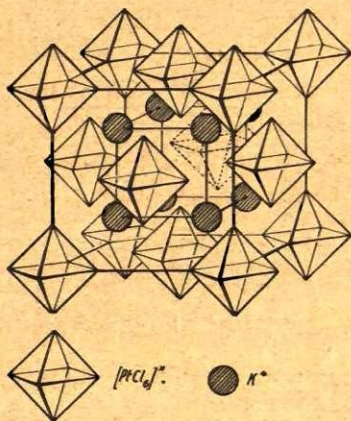
$$M_{[\text{560}]} = -47475^{\circ}.$$

Ar to bija pierādīts, ka optiskā aktivitāte nav visorganisku molekūlu sevišķa īpašība, bet tā sastopama arī vien tad, ja centrālions vai visa molekūla ir asimetriska.

## 14. OKTAĒDRA UN KVADRĀTA SCHEMAS FIZIKĀLAIS PIERĀDĪJUMS.

Balstoties uz izomeru skaitu, Verneris pierādīja savu oktaēdra hipotēzi, pēc kuras 6 ligandi ap centrālionu sakārtoti oktaēdra stūros, un savu kvadrāta hipotēzi pie savienojumiem ar koordinācijas skaitli 4, kuri dod cis- un trans-izomērus. Rentģenografiskā struktūras analīze deva

iespēju pie kristalizātiem savienojumiem tieši pārlicināties, vai Vernera hipotezes ir pareizas. Tādu analīzi pie  $\text{Rb}_2[\text{PdBr}_6]$ ;  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  un  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  izveduši pirmoreizi P. Scherrer's un P. Stoll's<sup>19)</sup>. Izrādījās, kā tas jau bija sagaidāms, ka  $6\text{Cl}^-$  jeb  $6\text{NH}_3$  molekulu stāvokļi ap Pt- jeb Ni-centrālioni ir pilnīgi līdzvērtīgi un šie ligandi atrodas pareiza oktaēdra stūros. Savienojuma  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  režģis ir attēlots zīm. 11.



Zīm. 11.

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  režģis.

Katrs atsevišķs oktaēdrs — sk. zīm. 1-a un 1b

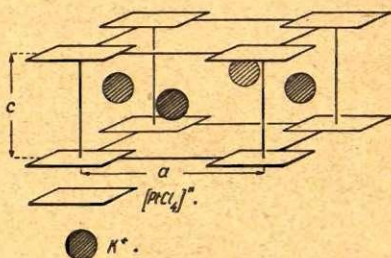
Dažādi apzīmētie režģa punkti reprezentē tikai ionu smagumacentrus, faktiski viņu darbības sfairas saskarās. Veselai rindai savienojumu ar koordinācijas skaitli 6 ir līdzīga uzbūve:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ; —  $\text{J}_2$ ;  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ; —  $\text{Br}_2$ ; —  $\text{J}_2$ ;  $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ ;  
 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ ;  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BrO}_3)_2$  u. t. t.

Sarežģītāks jau bija jautājums pie savienojumiem ar koordinācijas skaitli 4. Šeit Verners paredzēja ligandu

<sup>19)</sup> P. Scherrer un P. Stoll, Z. f. anorgan. Chemie 121, 319, 1922.

kvadrātisku sakārtojumu (plāksnē) ap centrālioniu. Bet citu pētnieku vēlākie aprēķini (sk. 42. l. p.) rādīja, ka sakārtojumam vajadzētu būt tetraēdra stūros, jo kvadrāta schēmai pārejot tetraēdra schēmā, iegūst vēl enerģiju, resp. pirmai jābūt instabīlai. Rentģenografiskā struktūras analīze jautājumu izšķīra Vernera uzskatam par labu. Zīm. 12 ir attēlots  $K_2[PtCl_4]$  režģis.

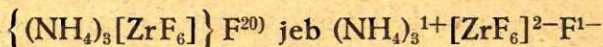


Zīm. 12.

$K_2[PtCl_4]$  — režģis.  
 $a = 6,99 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,13 \text{ \AA}$

Ap katru Pt-centrālioni plāksnē atrodas 4 Cl-ioni.

Koordinācijas skaitļus 5 un 7 minētā struktūras analīze nav atklājusi, arī tajos gadījumos nē, kad parastā analīze tādu skaitli dod. Tā par piem. ar pēdējās palīdzību varam konstatēt savienojumu  $(NH_4)_3[ZrF_7]$ ; bet šī savienojuma rentģenografiskā analīze dod formulu:



pēc kuŗas 1 F-ions saistīts otrā sfairā, bet Zr-centrālioniem ir koordinācijas skaitlis 6.

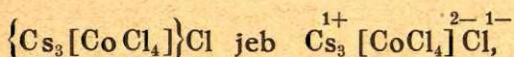
Tas pats ar savienojumu  $Cs_3CoCl_5$ ; varētu domāt, ka arī šeit darīšana ar koordinācijas skaitli 6, pieņemot, ka savienojums satur 1 molekūlu ūdens:



<sup>20)</sup> O. Hassel un H. Mark, Zeitschr. f. Physik 27, 89, 1924.



Tomēr šo savienojumu ļoti rūpīgi analizējot, ūdeni viņā nevarēja pierādīt. Tā tad no tīri ķīmiskā viedokļa skatoties, mums šeit būtu centrālions ( $\text{Co}^{3+}$ ) ar maz varbūtīgo koordinācijas skaitli 5. Ar rentģenografiskas struktūras analīzes palīdzību atklāja<sup>21)</sup>, ka no 5 Cl-ioniem četriem attiecībā pret Co-centrālionu ir pilnīgi vienādi stāvokļi, bet 5-tā iona stāvoklis ir savāds, viņš saistīts otrā sfairā un atrodas tuvāk Cs-ionam. Savienojumam  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  tamdēļ pienākas formula



kurā Co-centrālionam ir koordinācijas skaitlis 4. Tas pats sakāms arī par savienojumu  $\text{Rb}_3\text{CoCl}_5$ .

No šiem 2-iem piemēriem redzams, kāda liela nozīme ir moderniem pētīšanas paņēmieniem un cik vienkārši tiek izskaidroti teorētiski tik ļoti maz varbūtīgie koordinācijas skaitļi 5 un 7, kurus daudzos gadījumos parastā ķīmiskā analīze neapšaubāmi dod.

## 15. NOSLĒGUMS.

Venera koordinācijas mācība ir izrādījusies par pareizu pat vissīkākos secinājumos. Viņa teorija deva iespēju pārskatāmi un lietderīgi sistematizēt to milzīgo savienojumu skaitu, ar kuru agrāk nezināja ko iesākt. Tāpat viņa teorija deva iespēju šo savienojumu uzbūvi izskaidrot un racionāli izpētīt. Līdz ar to bija veikts milzīgs solis uz priekšu ķīmiskās saistības izprašanā, un sekas bija, ka šo nozari no vairākām pusēm iesāka arī apstrādāt teorētiski-matēmatiskā ceļā. Un tomēr priekšā

<sup>21)</sup> H. M. Powell un A. F. Wells, Journ. chemical Society, London, 1935. 359—362.

stāv vēl liels darbs, jo ir vesela rinda savienojumu, kuŗu uzbūve nav tik viegli atrisināma. Bet tas darbs tagad ir stipri atvieglots, jo ir vadošs uzskats, kuŗš, gan uzsvaidzināts un piemērots modernai gaumei, kā sarkans pavediens vijas cauri visai modernai neorganiskaj ķīmijai: Vernerera koordinācijas mācība.

## SATURA RĀDITĀJS.

Lap. p.

1.	Kamdēļ bija vajadzīga jauna neorganisko savienojumu uzbūves teorija? . . . . .	5
2.	Koordinācijas skaitlis . . . . .	8
3.	Koordinācijas skaitļa lielums . . . . .	12
4.	Koordinācijas formulu priekšrocības . . . . .	17
5.	Komplekso savienojumu uzbūves noteikšana . . . . .	21
6.	Komplekso savienojumu nomenklatūra . . . . .	25
7.	Pārskats par savienojumiem ar koordinācijas skaitli 6. 1. Heksammīnsavienojumi. 2. Ākvo- un acido-savienojumi. 3. Diacidossavienojumi. 4. Ne-elektrolīti. 5. Tetracidodiammīn-savienojumi. 6. Pentacido - monammīn - savienojumi. 7. Heksacidossavienojumi . . . . .	26
8.	Kā centrālioni var saistīt neutrālas molekūlas? . . . . .	36
9.	Oktaēdra schēmas ķīmiskais pierādījums. Stereoizomerija . . . . .	38
10.	Pārskats par savienojumiem ar koordinācijas skaitli 4. 1. Divvērtīgi centrālioni. 2. Trīsvērtīgi centrālioni. 3. Četr-, piec- un sešvērtīgi centrālioni; izo- un hetero-poliskābes. 4. Vienvērtīgi centrālioni. 5. Āmfotērie elementi . . . . .	42
11.	Piemēri savienojumiem ar koordinācijas skaitļiem 3, 2, 1 un 8 . . . . .	50
12.	Iekšējie kompleksie savienojumi . . . . .	51
13.	Optiski aktīvi kompleksie savienojumi . . . . .	53
14.	Oktaēdra un kvadrāta schēmas fizikālais pierādījums . . . . .	56
15.	Noslēgums . . . . .	59