

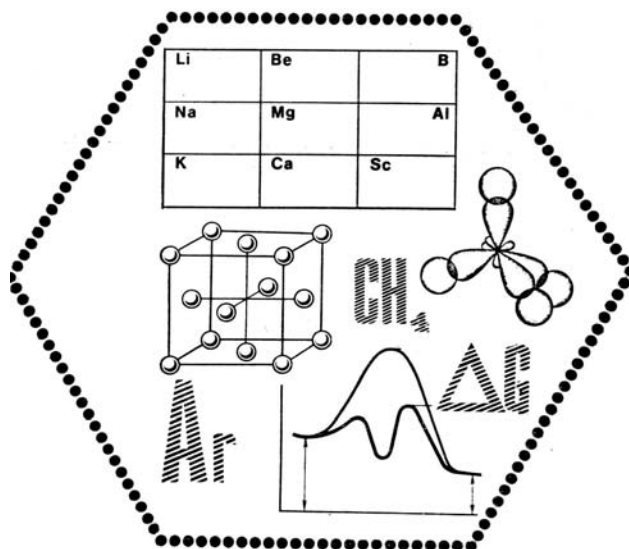
Министерство образования и науки
Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение высшего и
профессионального образования
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ДЗЕРЖИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Кафедра “Технология электрохимических производств”

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методические указания к практическим и лабораторным
занятиям по курсу общей и неорганической химии



Дзержинск 2005

Составители: к.т.н., доцент В.Ф. Макаров, д.т.н., профессор Ю.В.Прусов

УДК 541

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Методические указания к практическим и лабораторным занятиям по курсу общей и неорганической химии./ДФНГТУ;

Составители: к.т.н., доцент В.Ф.Макаров. д.т.н., профессор Ю.В.Прусов,
г. Дзержинск, 2005 34 с.

Методические указания предназначены для студентов всех форм обучения. Методические указания содержат в краткой форме теоретические сведения, примеры решения типовых задач, описание лабораторной работы и набор заданий для самостоятельной работы.

Дзержинский филиал Нижегородского государственного технического университета
606026 г. Дзержинск ул. Гайдара, 49

© Нижегородский государственный
технический университет
Дзержинский филиал, 2005

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Общие понятия.

Комплексным соединением называют сложное соединение, образующееся при взаимодействии более простых неизменных частиц (атомов, ионов или молекул), каждая из которых способна существовать независимо в обычных условиях.

Реакции, в результате которых образуются комплексные соединения, носят название **реакций комплексообразования**. Пример реакции комплексообразования – взаимодействие $\text{Fe}(\text{CN})_2$ и CN^- с получением сложного комплексного аниона



Комплексные соединения называют часто **координационными соединениями**, подчеркивая тем самым способность простых неизменных частиц определенным образом располагаться (**координироваться**) друг около друга в комплексном ионе или комплексной молекуле.

Природу химических связей в комплексах, их строение и принципы их образования объясняет координационная теория. Основы современной **координационной теории** были изложены в конце 19 века швейцарским химиком Альфредом **Вернером**, обобщившим в единую систему весь накопившийся к тому времени экспериментальный материал по комплексным соединениям. Им были введены понятия о **центральном атоме (комплексообразователе)** и его **координационном числе**, **внутренней** и **внешней сфере** комплексного соединения, **изомерии** комплексных соединений, предприняты попытки объяснения природы химической связи в комплексах. Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить себе в виде обратимой реакции общего типа:

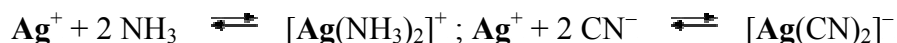


где М – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный условный ион, объединяющий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы L. Атом М получил название **комплексообразователя** или **центрального атома**.

В комплексных ионах $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{BF}_4]^-$ комплексообразователями являются медь(II), кремний(IV), железо(II), бор(III). Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента **в положительной степени окисления**. Отрицательные условные ионы (т.е. атомы в **отрицательной** степени окисления) играют роль комплексообразователей сравнительно редко. Это, например, атом азота(-III) в катионе аммония $[\text{NH}_4]^+$ и т.п.

Атом-комплексообразователь может обладать **нулевой** степенью окисления. Так, карбонильные комплексы никеля и железа, имеющие состав $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, содержат атомы никеля(0) и железа(0).

Комплексообразователь может участвовать в реакциях получения комплексов, как будучи одноатомным ионом, например:



так и находясь в составе молекулы:



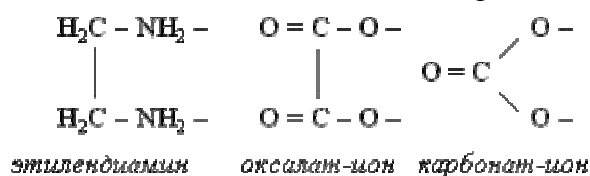
В комплексном ионе или нейтральном комплексе вокруг комплексообразователя координируются ионы, атомы или простые молекулы (L). Все эти частицы, имеющие химические связи с комплексообразователем, называются **лигандами** (от латинского "ligare" - связывать). В комплексных ионах $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ лигандами являются ионы Cl^- и CN^- , а в нейтральном комплексе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]$ лиганды – молекулы NH_3 и ионы NCS^- .

Лигандами могут быть различные неорганические и органические **ионы** и **молекулы**. Важнейшими лигандами являются ионы CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , OH^- ,

SO_3S^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , молекулы H_2O , NH_3 , CO , карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, органических соединений – этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, α -аминоуксусной кислоты $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и другие.

Чаще всего лиганд бывает связан с комплексообразователем через один из своих атомов **одной** двухцентральной химической связью. Такого рода лиганды получили название **монодентатных**. К числу монодентатных лигандов относятся все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и другие.

Существует целый ряд лигандов, которые в комплексах являются практически всегда **бидентатными**. Это этилендиамин, карбонат-ион, оксалат-ион и т.п. Каждая молекула или ион бидентатного лиганда образует с комплексообразователем две химические связи в соответствии с особенностями своего строения:



Важнейшей характеристикой комплексообразователя является количество химических σ связей, которые он образует с лигандами, или **координационное число (КЧ)**. Эта характеристика комплексообразователя определяется главным образом строением его электронной оболочки и обуславливается **валентными возможностями** центрального атома или условного иона – комплексообразователя.

Когда комплексообразователь координирует **монодентатные** лиганды, то координационное число равно числу присоединяемых лигандов. А число присоединяемых к комплексообразователю **полидентатных** лигандов всегда меньше значения координационного числа.

Значение координационного числа комплексообразователя зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий (температуры, природы растворителя, концентрации комплексообразователя и лигандов и др.), при которых протекает реакция комплексообразования. Значение КЧ может меняться в различных комплексных соединениях от 2 до 8 и даже выше. Наиболее распространенными координационными числами являются 4 и 6.

Между значениями координационного числа и степенью окисления элемента-комплексообразователя существует **определенная зависимость**.

Так, для **элементов-комплексообразователей**, имеющих степень окисления +1 (Ag^{1+} , Cu^{1+} , Au^{1+} , I^{1+} и др.) наиболее характерно координационное число 2 – например, в комплексах типа $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{IBr}_2]^-$.

Элементы-комплексообразователи со степенью окисления +2 (Zn^{+2} , Pt^{+2} , Pd^{+2} , Cu^{+2} и др.) часто образуют комплексы, в которых проявляют координационное число 4, такие как $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$, $[\text{ZnI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

В **аквакомплексах** координационное число комплексообразователя в степени окисления +2 чаще всего равно 6: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Элементы-комплексообразователи, обладающие степенью окисления +3 и +4 (Pt^{+4} , Al^{+3} , Co^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3}), имеют в комплексах, как правило, КЧ 6. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

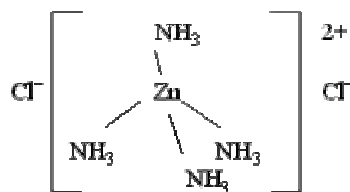
Известны комплексообразователи, которые обладают практически **постоянным координационным числом** в комплексах разных типов. Таковы кобальт(III), хром(III) или платина(IV) с КЧ 6 и бор(III), платина(II), палладий(II), золото(III) с КЧ 4. Тем не менее большинство комплексообразователей имеет переменное координационное число. Например, для алюминия(III) возможны КЧ 4 и КЧ 6 в комплексах $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$.

Координационные числа 3, 5, 7, 8 и 9 встречаются сравнительно редко. Есть всего несколько соединений, в которых КЧ равно 12 – например, таких как $\text{K}_9[\text{Bi}(\text{NCS})_{12}]$.

Лиганды, непосредственно связанные с комплексообразователем, образуют вместе с ним **внутреннюю (координационную) сферу комплекса**. Так, в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ внутренняя сфера образована атомом комплексообразователя – меди(II) и молекулами аммиака, непосредственно с ним связанными. Обозначается внутренняя сфера квадратными скобками: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

В зависимости от соотношения суммарного заряда лигандов и комплексообразователя внутренняя сфера **может иметь положительный заряд**, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, **либо отрицательный**, например, $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$, или **нулевой заряд**, например, как для $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$.

Ионы, нейтрализующие заряд внутренней сферы, но не связанные с комплексообразователем ковалентно, образуют **внешнюю сферу комплексного соединения**. Например, в комплексном соединении $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ два иона Cl^- находятся во внешней сфере:



Внешнесферные ионы Cl^- находятся на **более значительном удалении** от комплексообразователя, чем молекулы NH_3 , иначе говоря, расстояние $\text{Zn} - \text{Cl}$ больше, чем длина химической связи $\text{Zn} - \text{N}$. Более того, химическая связь комплексного катиона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и хлорид-ионов Cl^- имеет ионный характер, в то время как молекулы аммиака NH_3 , входящие во внутреннюю сферу, образуют с комплексообразователем $\text{Zn}(\text{II})$ ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму (донором неподеленных пар электронов являются атомы азота в NH_3). Таким образом, различие между **лигандами внутренней сферы** и **ионами внешней сферы** очень существенно.

Изображая формулу комплексного соединения, внешнесферные ионы располагают за квадратными скобками. Например, в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ внешнесферными ионами являются соответственно ионы OH^- и K^+ . Вполне понятно, что в нейтральных комплексах $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ **внешняя сфера отсутствует**.

2. Классификация и номенклатура комплексных соединений.

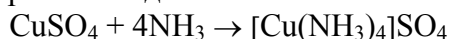
По заряду внутренней сферы комплексные частицы делятся на **катионные** (комплексный ион заряжен «+»), **анионные** (комплексные частицы заряжены «-») и **нейтральные**.

а) К катионным комплексным относятся комплексы с нейтральными лигандами.

Наиболее распространенными являются:

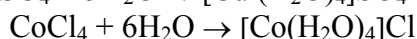
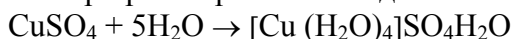
■ **амминокомплексы** (аммиакаты) -- лиганд – NH_3

Аммиакаты образуются при взаимодействии солей с избытком аммиака (NH_4OH)



■ **Аквокомплексы** -- лиганд – H_2O

Аквокомплексы образуются при растворении безводных солей.



б) К анионным комплексам относятся соединения, в которых роль лигандов выполняют анионы.

Наиболее распространенными являются:

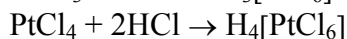
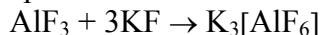
■ **гидроксокомплексы** -- лиганд -- OH^-

Гидроксокомплексы образуются при взаимодействии гидроксидов амфотерных металлов с избытком щелочи.



■ **ацидокомплексы** -- лиганды анионы кислотного остатка --F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, S²⁻, CN⁻, Cl⁻, SO₃²⁻.....

Ацидокомплексы образуются при взаимодействии однотипных соединений.



в) Нейтральные комплексы образуются при координации вокруг нейтрального комплексообразователя нейтральных молекул.

[Ni (CO)₄] - тетракарбонил никеля, [Fe (CO)₅] - пентакарбонил железа

А также нейтральные комплексы образуются при одновременной координации вокруг катиона комплексообразователя нейтральных и «-» заряженных лигандов.



Данная классификация лежит в основе номенклатуры комплексных соединений.

■ Названия соединений с комплексным анионом

В начале названия комплексного аниона ставится название лигандов неионного характера, затем ионного характера с окончанием-о. Число лигандов указывают приставкой с греческими числительными (**моно-, ди-, три-, тетра-** и т. д.), Название комплексообразователя складывается из корня его латинского названия с окончанием-**ат** и указанием его степени окисления римской цифрой в скобках.

K₃[Fe(CN)₆] — гексацианоферрат (III) калия,

K₄[Fe(CN)₆] — гексацианоферрат (II) калия.

Название комплексных кислот составляют аналогично, добавляя к названию аниона окончание-**ная** и слово **кислота**. H₄[Fe(CN)₆].— гексацианоферратная (II) кислота.

■ Название соединений с комплексным катионом

Названия катионных комплексов составляют в следующей последовательности: сначала название внешнесферного аниона в именительном падеже, затем обозначение лигандов в такой же последовательности, как и для комплексных анионов. Далее следует русское название Комплексообразователя в родительном падеже с указанием его степени окисления римской цифрой в скобках.

[Cu(NH₃)₄]Cl₂ — хлорид тетраамминмеди (II),

[Co(NH₃)₅Cl]SO₄ — сульфат (VI) пентаамминхлорокобальта (III).

■ Названия комплексных соединений нейтрального характера

Называют нейтральные комплексы одним словом, которое составляется в следующей последовательности: название лигандов неионного характера с указанием их числа приставкой с греческим числительным, затем названия лигандов ионного характера с указанием их числа с окончанием—**о**, далее следует русское название комплексообразователя в именительном падеже. Степень окисления комплексообразователя ставится в конце слова римской цифрой в скобках.

[Pt(NH₃)₂Br₄] —диамминтетрабромоплатина (IV),

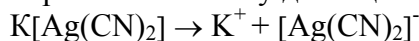
[Co(NH₃)₃Cl₃] — триамминтрихлорокобальт (III).

Если комплексообразователь координирует несколько лигандов одинакового характера, то при их перечислении нужно ориентироваться на следующий ряд последовательности: лиганды ионного характера: I⁻; Br⁻; Cl⁻; F⁻; NO₃⁻; NO₂⁻; OH⁻- лиганды неионного характера: NH₃; H₂O, органические лиганды. Например: [Co(NH₃)₄(H₂O)₂]Cl₃—хлорид тетраамминдиаквокобальта (III).

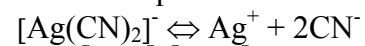
3. Диссоциация комплексных соединений в растворах.

Внутренняя и внешняя сферы комплексных соединений сильно отличаются по устойчивости. Частицы, находящиеся во внешней сфере связаны с комплексным ионом

преимущественно электростатическими силами и легко отделяются при растворении – это первичная диссоциация. Она протекает по типу диссоциации сильных электролитов.



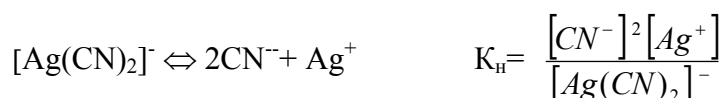
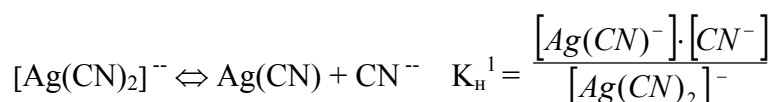
Лиганды, находящиеся во внутренней сфере, связанные с центральным атомом или ионом, значительно прочнее и отщепляются лишь в незначительной степени. Это вторичная диссоциация. Она носит обратимый характер и подчиняется закономерностям диссоциации слабых электролитов.



$$K_H = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 10^{-21}$$

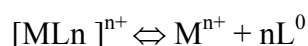
K_H -(**константа нестойкости**) – это табличная величина, зависит от природы электролита и от t^0 , характеризует устойчивость комплексных соединений, чем меньше K_H , тем устойчивее комплексный ион.

Процесс распада комплексных соединений протекает многоступенчато с последовательным отщеплением лигандов. Каждая ступень характеризуется собственной константой нестойкости. Для сравнительной оценки прочности комплексного иона пользуются общей константой нестойкости, которая равна произведению констант нестойкости нескольких отдельных ступеней (стадий).



$$K_H^1 > K_H^2; \quad K_H = K_H^1 \cdot K_H^2$$

В общем виде:



$$K_H = \frac{[M^{n+}] \cdot [L^0]^n}{[ML_n]^{n+}}$$

Величину константы нестойкости часто используют для расчета термодинамических функций

$$\Delta G_{298}^0 = -2,3R \cdot 298 \lg K_{нест};$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

$$2,3R \lg K_{нест} = \Delta S_{298}^0 - \frac{\Delta H_{298}^0}{298}$$

Введем понятие α_K – степень диссоциации комплексного иона

$$\alpha_K = \frac{C_{дисс}}{C_K}$$

$$C_{\text{дис}} = [M^{n+}] = \frac{[L]}{n}$$

$$[M^{n+}] = \alpha C_{\text{к}}$$

$$[L] = n\alpha C_{\text{к}}$$

$C_{\text{к}}$ - концентрация комплексного иона.

$C_{\text{дис}}$ - концентрация продиссоциировавших комплексных ионов

Если внутренняя сфера неустойчива и диссоциирует нацело ($\alpha_{\text{к}} = 1$), то такие соединения называются двойными солями.



Примерами двойных солей могут служить:

$K_2SO \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot n H_2O$ – алюмокалиевые квасцы

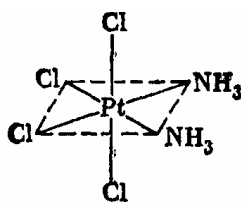
$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$ - соль Мора

4.Изомерия комплексных соединений

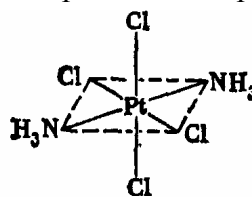
Напомним, что изомерией называется такое явление, когда вещества, имеющие одинаковый состав, различаются строением и, следовательно, свойствами. В химии комплексных соединений это явление весьма распространено и является одной из причин многообразия комплексных соединений. Различают геометрическую, координационную, ионизационную и другие виды изомерии.

• **Геометрическая (цис-транс) изомерия**

проявляется для комплексов с разнородными лигандами, например для соединений состава $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ и $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Диамминтетрахлороплатина $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ существует в виде двух соединений октаэдрического строения



цис-изомер (оранжевого цвета)



транс-изомер (желтого цвета)

В левом соединении молекулы аммиака расположены в соседних вершинах октаэдра. Такие соединения называются цис-изомерами (*cis*— по одну сторону). Во втором соединении молекулы аммиака расположены в противоположных вершинах октаэдра. Такого типа соединения называются транс-изомерами (*trans* — по ту сторону).

• **Координационная изомерия**

выражается в различной координации двух типов лигандов относительно двух разных комплексообразователей, например:



• **Ионизационная изомерия**

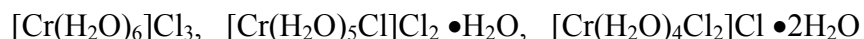
проявляется в неодинаковом распределении анионов между внутренней и внешней сферами, например, для соединений состава



Из раствора красно-фиолетового изомера не удастся осадить ионы Br^- , но при действии ионами Ba^{2+} осаждаются $BaSO_4$. В растворе красного изомера, наоборот, не удастся осадить ионы SO_4^{2-} , но действием $AgNO_3$ осаждаются бромид серебра $AgBr$.

• **Гидратная изомерия**

обусловлена неодинаковым распределением молекул воды и внешнесферных ионов между внутренней и внешней сферами.



5. Квантовомеханические представления о строении комплексных соединений.

В настоящем разделе рассматриваются основные понятия только **теории валентных связей** (метода валентных связей) и **теории кристаллического поля**.

Теория валентных связей

Теория валентных связей была первой из квантовомеханических теорий, использованной для приближенного объяснения характера химических связей в комплексных соединениях. В основе ее применения лежала идея о **донорно-акцепторном механизме** образования ковалентных связей между лигандом и комплексообразователем. **Лиганд** считается **донорной частицей**, способной передать пару электронов **акцептору** – **комплексообразователю**, предоставляющему для образования связи свободные квантовые ячейки (атомные орбитали) своих энергетических уровней.

Для образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные *s*-, *p*- или *d*-атомные орбитали комплексообразователя подверглись **гибридизации** определенного типа. Гибридные орбитали занимают в пространстве определенное положение, причем их число соответствует **координационному числу** комплексообразователя.

При этом часто происходит **объединение неспаренных электронов** комплексообразователя в пары, что позволяет высвободить некоторое число квантовых ячеек – атомных орбиталей, которые затем участвуют в гибридизации и образовании химических связей.

Неподеленные пары электронов лигандов взаимодействуют с гибридными орбиталями комплексообразователя, и происходит **перекрывание** соответствующих орбиталей комплексообразователя и лиганда с появлением в межъядерном пространстве повышенной электронной плотности. Электронные пары комплексообразователя, в свою очередь, взаимодействуют с вакантными атомными орбиталями лиганда, **упрочняя связь по дативному механизму**. Таким образом, химическая связь в комплексных соединениях является обычной **ковалентной** связью, достаточно **прочной и энергетически выгодной**.

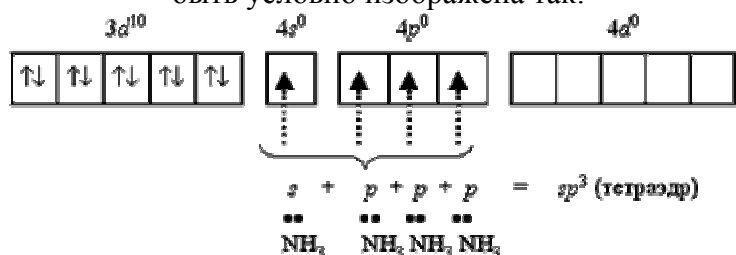
Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально. Это приводит к тому, что **структура** комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от **типа гибридизации**.

Рассмотрим образование некоторых комплексов с позиций теории валентных связей. Прежде всего отметим, что валентные орбитали атомов комплексообразователей близки по энергии: $E_{(n-1)d} \approx E_{ns} \approx E_{np} \approx E_{nd}$

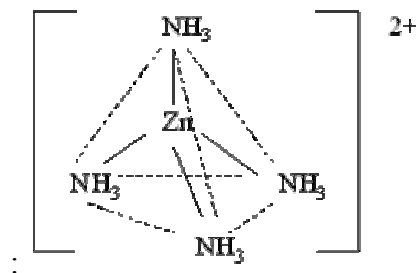
Тип гибридизации	КЧ	Геометрия комплекса	Примеры
<i>sp</i>	2	линейная	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
<i>sp</i> ²	3	треугольная	$[\text{HgI}_3]^-$
<i>sp</i> ³	4	тетраэдр	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

dsp^2	4	квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
$sp^3d(z^2)$	5	тригональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$sp^3d(x^2y^2)$	5	квадратная пирамида	$[\text{MnCl}_5]^{2-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
sp^3d^2 , d^2sp^3	6	октаэдр	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{SnCl}_6]^{3-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
sp^3d^3	7	пентагональная бипирамида	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

Например, катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ включает комплексообразователь цинк(II). Электронная оболочка этого условного иона имеет формулу $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$ и может быть условно изображена так:

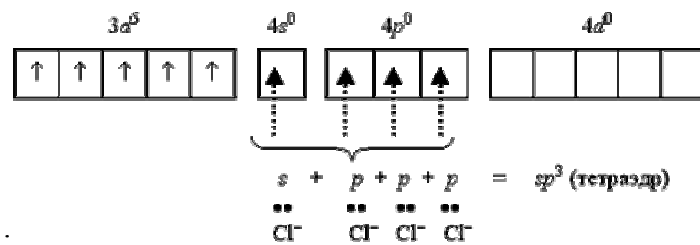


Вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали атома цинка(II) образуют четыре sp^3 -гибридные орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра. Каждая молекула аммиака имеет неподеленную пару электронов у атома азота. Орбитали атомов азота, содержащие неподеленные пары электронов, перекрываются с sp^3 -гибридными орбиталями цинка(II), образуя тетраэдрический комплексный катион тетраамминцинка(II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



Поскольку в ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ нет неспаренных электронов, то он проявляет **диамагнитные** свойства.

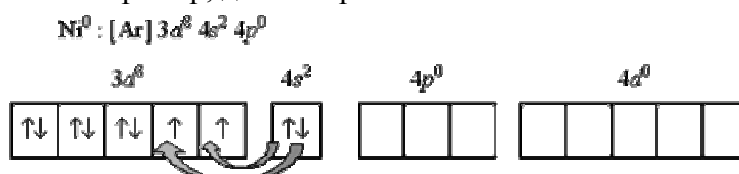
Тетрахлороманганат(II)-ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ содержит пять неспаренных электронов на $3d$ -орбитали и вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали. Вакантные орбитали образуют sp^3 -гибридные орбитали, которые перекрываются с p -атомными орбиталями хлорид-ионов



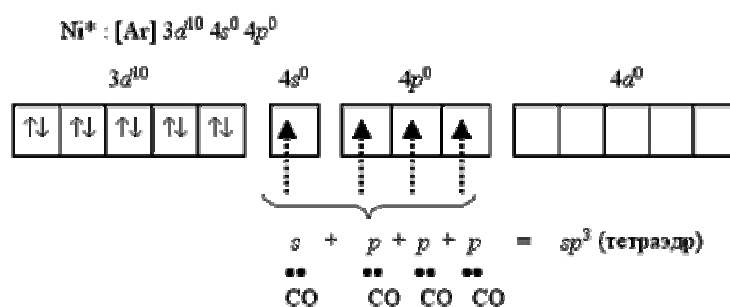
Полученный таким образом тетраэдрический ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ является **парамагнитным**, так как содержит пять неспаренных электронов.

Гибридизация орбиталей и структура комплексов

Применяя обычный алгоритм предсказания типа **гибридизации атомных орбиталей** в рамках метода валентных связей, можно определить **геометрию комплексов** разного состава. Для этого прежде всего необходимо написать электронную формулу валентного уровня и построить схему распределения электронов по квантовым ячейкам. Например, для нейтрального атома никеля:

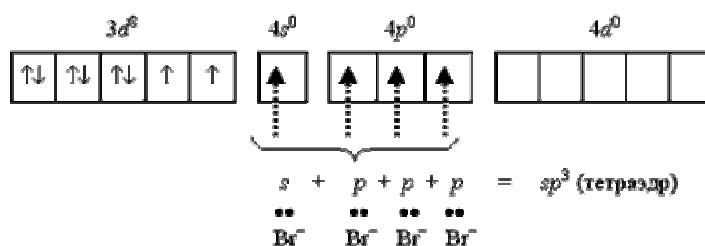


Переход 4s-электронов на 3d-подуровень превращает **парамагнитный** атом Ni^0 в **диамагнитную** частицу Ni^* :

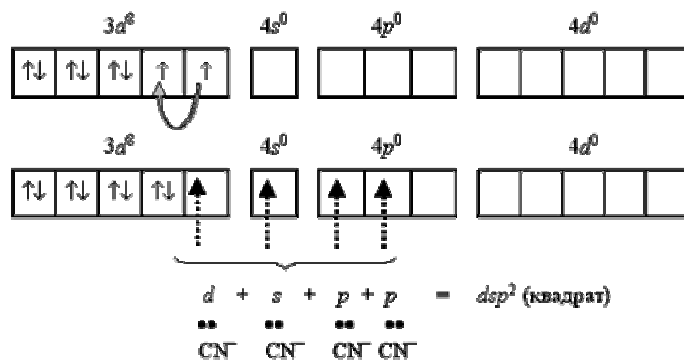


Полученные вакантные орбитали подвергаются гибридизации, образуя тетраэдрическую конфигурацию. Так построен **тетраэдрический диамагнитный** комплекс тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (КЧ = 4), который характеризуется значительной устойчивостью.

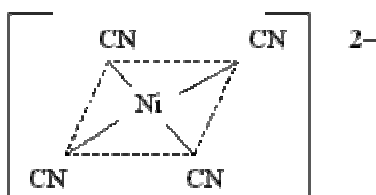
Если комплексообразователем служит никель(II) с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^8 4s^0 4p^0$, то надобность в перемещении электронов с 4s-подуровня перед гибридизацией отпадает, так как для реализации координационного числа 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей:



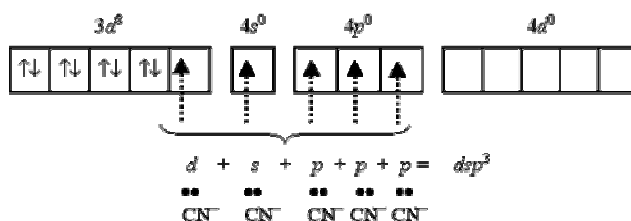
Такое строение имеет неустойчивый **парамагнитный** комплекс тетрабромоникелат(II)-ион $[\text{NiBr}_4]^{2-}$. Однако при объединении двух электронов 3d-подуровня в пару и превращении одной из квантовых ячеек этого подуровня в вакантную меняется и тип гибридизации, и характеристика получаемого комплекса:



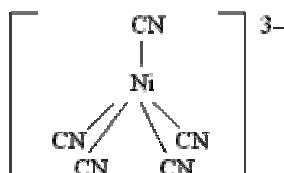
Тип гибридизации dsp^2 и плоскоквадратная форма комплекса реализуются при образовании устойчивого **диамагнитного** комплекса тетрацианоникелат(II)-иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (КЧ = 4):



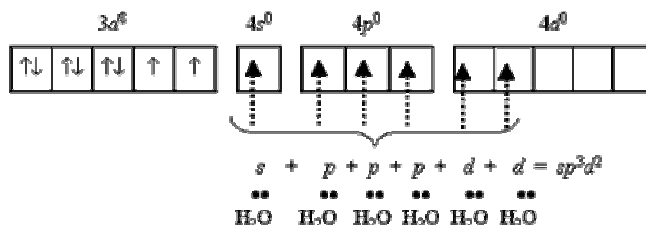
Если синтез цианидного комплекса вести в условиях избытка лиганда, можно реализовать координационное число 5:



Устойчивый **диамагнитный** комплекс пентацианоникелат(II)-ион $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ имеет форму квадратной пирамиды:

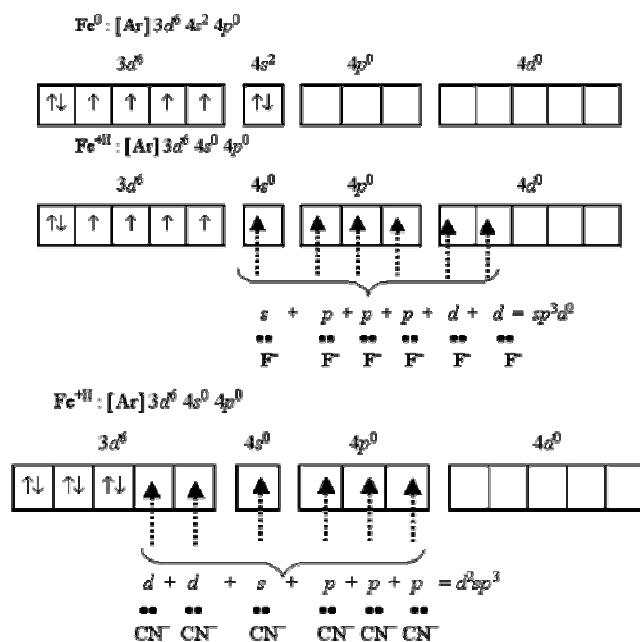


Октаэдрический комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, хотя и **парамагнитен**, но достаточно устойчив. Его образование обусловлено sp^3d^2 -гибридизацией атомных орбиталей никеля:



Если в гибридизации участвуют атомные орбитали внешнего d -подуровня, комплекс, как правило, в значительной степени **парамагнитен** и называется **внешнеорбитальным** или **высокоспиновым**. Строение таких комплексов может отвечать типу гибридизации, например, sp^3d^2 . Такие комплексы, при образовании которых имеет место гибридизация с участием атомных орбиталей предвнешнего d -подуровня, называются **внутриорбитальными** или **низкоспиновыми** и, как правило **диамагнитны** или **слабо парамагнитны** (все или почти все электроны комплексообразователя спарены, а тип гибридизации, например, d^2sp^3 или dsp^2). При рассмотрении комплексов железа(II) обнаруживаются и внешнеорбитальные, и

внутриорбитальные комплексы.



Приведенная схема показывает, как образуются **парамагнитный высокоспиновый** гексафтороферрат(II)-ион $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и **диамагнитный низкоспиновый** гексацианоферрат(II)-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Сама по себе теория валентных связей не дает ответа на вопрос, какой вид комплекса образуется в каждом конкретном случае, так как этот метод не учитывает влияния природы лиганда. Поэтому метод валентных связей должен обязательно дополняться данными о магнитных свойствах комплекса либо сведениями о влиянии лиганда на характер образующегося комплекса.

Теория кристаллического поля.

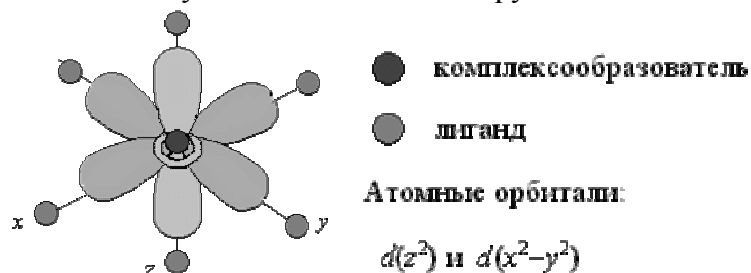
В теории кристаллического поля химическая связь комплексообразователь – лиганд считается **электростатической**. В соответствии с этой теорией лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (**полиэдров**) в виде **точечных зарядов**. Реальный объем лиганда теорией во внимание не принимается.

Лиганды, как точечные заряды, создают вокруг комплексообразователя **электростатическое поле** (“кристаллическое поле”, если рассматривать кристалл комплексного соединения, или **поле лигандов**), в котором энергетические уровни комплексообразователя и прежде всего *d*-подуровни **расщепляются**, и их энергия изменяется. Характер расщепления, энергия новых энергетических уровней зависит от **симметрии** расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле). Когда в качестве лигандов координируются молекулы H_2O , NH_3 , CO и другие, их рассматривают как **диполи**, ориентированные отрицательным зарядом к комплексообразователю.

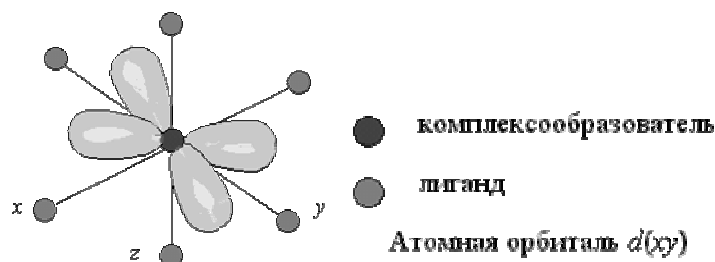
Рассмотрим случай октаэдрического расположения лигандов (например, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). В центре октаэдра находится атом-комплексообразователь $\text{M}(+v)$ с электронами на *d*-атомных орбиталях, а в его вершинах – лиганды в виде точечных отрицательных зарядов (например, ионы F^- или полярные молекулы типа NH_3). В условном ионе $\text{M}(+v)$, не связанном с лигандами, энергии всех пяти *d*-АО одинаковы (т.е. атомные орбитали **вырожденные**).

Однако в октаэдрическом поле лигандов *d*-АО комплексообразователя попадают в **неравноценное** положение. Атомные орбитали $d(z^2)$ и $d(x^2 - y^2)$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандами. Между этими орбиталями и лигандами, находящимися в вершинах октаэдра, возникают значительные **силы отталкивания**,

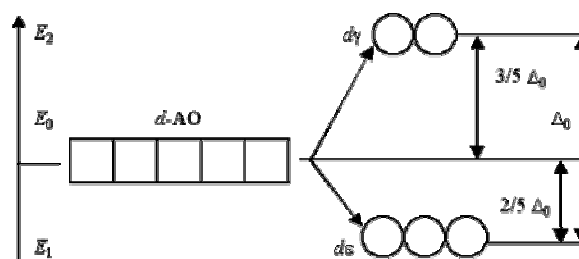
приводящие к увеличению энергии орбиталей. Иначе говоря, данные атомные орбитали подвергаются **максимальному воздействию поля лигандов**. Физической моделью такого взаимодействия может служить сильно сжатая пружина.



Другие три d -АО – $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, расположенные между осями координат и между лигандами, находятся на более значительном расстоянии от них. Взаимодействие таких d -АО с лигандами минимально, а следовательно – энергия $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ -АО понижается по сравнению с исходной.



Таким образом, пятикратно вырожденные d -АО комплексообразователя, попадая в **октаэдрическое поле лигандов**, подвергаются **расщеплению** на две группы новых орбиталей – **трехкратно вырожденные орбитали** с более низкой энергией, $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, и **двукратно вырожденные орбитали** с более высокой энергией, $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$. Эти новые группы d -орбиталей с **более низкой** и **более высокой энергией** обозначают $d\varepsilon$ и $d\gamma$:



Для тетраэдрического окружения картина расщепления будет обратной. В этом случае наиболее близки к лигандам $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ орбитали. Следовательно, эти электроны испытывают большее электростатическое отталкивание, чем $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$ электроны. Поэтому $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$ орбитали обладают низкой, а орбитали $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ более высокой энергией. Для тетраэдрического окружения Δ составляет $4/9 \Delta$ октаэдрического окружения ($\Delta_{\text{тетр.}} = 4/9 \Delta_{\text{окт.}}$).

Разность энергий двух новых подуровней $d\varepsilon$ и $d\gamma$ получила название **параметра расщепления** Δ_0 :

$$E_2 - E_1 = \Delta_0$$

Специфика каждого из лигандов сказывается в том, какое поле данный лиганд создает – **сильное** или **слабое**. Чем **сильнее** поле лигандов, чем **больше** значение **параметра расщепления** Δ_0 . Изучение параметра расщепления, как правило, основано на **спектроскопических** исследованиях. В спектроскопии принято характеризовать испускаемый атомом спектр или длиной волны λ , или величиной, обратной длине волны, называемым волновым числом ν_0 (не путать с частотой колебаний ν).

Длины волн **полос поглощения** комплексов λ в кристаллическом состоянии или в растворе, обусловленные переходом электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -АО, связаны с **параметром (энергией) расщепления** Δ_0 следующим образом:

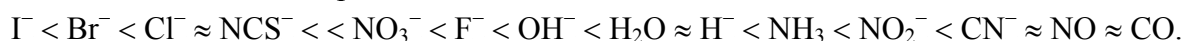
$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}; \Delta_0 = E_2 - E_1 = h \times \nu = h \times (c / \lambda) = h \times c \times \nu_0,$$

где постоянная Планка h равна $6,626 \times 10^{-34}$ Дж · с; скорость света $c = 3 \times 10^{10}$ см/с. Таким образом, параметр (энергия) расщепления Δ_0 может измеряться не только в кДж/моль, но и как и волновое число в м^{-1} или см^{-1} ($1 \text{ м}^{-1} = 0,11972 \text{ кДж/моль}$).

Параметр расщепления, помимо типа лиганда, зависит от степени окисления и природы комплексообразователя. В комплексных соединениях, включающих комплексообразователи одного и того же периода и в одинаковой степени окисления, с одними и теми же лигандами, параметр расщепления примерно одинаков. С ростом степени окисления комплексообразователя значение Δ_0 **увеличивается**. Так, для аквакомплексов $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ значение параметра расщепления составляет 7800 и 10400 см^{-1} , а для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – 13700 и 21000 см^{-1} соответственно.

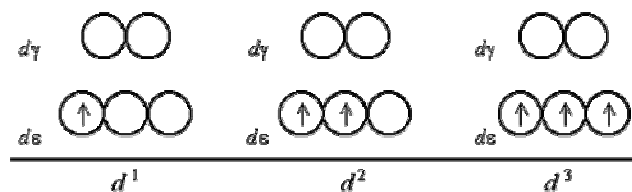
При **увеличении заряда ядра** атома-комплексообразователя Δ_0 тоже растет. Катионы гексаамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамминродия(III) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамминиридия(III) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($Z = 27, 45$ и 77) характеризуются параметрами расщепления, равными 22900, 34100 и 41000 см^{-1} .

Зависимость Δ_0 от природы лигандов более разнообразна. В результате исследования многочисленных комплексных соединений было установлено, что по способности увеличивать параметр расщепления металлов-комплексообразователей, находящихся в своих обычных степенях окисления, наиболее распространенные лиганды можно расположить в следующий **спектрохимический ряд**, вдоль которого значение Δ_0 монотонно растет:

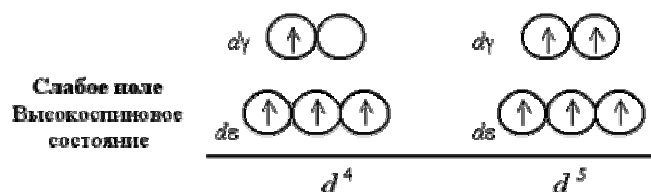


Таким образом, наиболее сильное электростатическое поле вокруг комплексообразователя и самое сильное расщепление d -АО вызывают лиганды NO_2^- , CN^- и CO .

Рассмотрим распределение электронов по $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталям в октаэдрическом поле лигандов. Заселение $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталей происходит в полном соответствии с **правилом Гунда** и **принципом Паули**. При этом независимо от значения параметра расщепления первые три электрона занимают квантовые ячейки $d\varepsilon$ -подуровня:

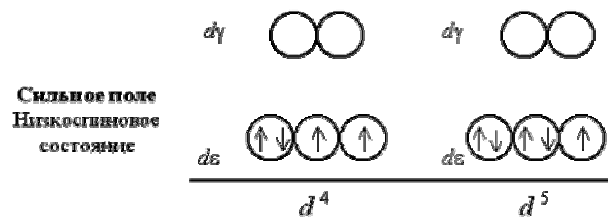


Если число электронов на d -подуровне комплексообразователя больше трех, для размещения их по расщепленным подуровням появляется две возможности. При низком значении параметра расщепления (слабое поле лигандов) электроны преодолевают энергетический барьер, разделяющий $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбитали; четвертый, а затем и пятый электроны заселяют квантовые ячейки $d\gamma$ -подуровня. При сильном поле лигандов и высоком значении Δ_0 заселение четвертым и пятым электроном $d\gamma$ -подуровня исключено; происходит заполнение $d\varepsilon$ -орбиталей.

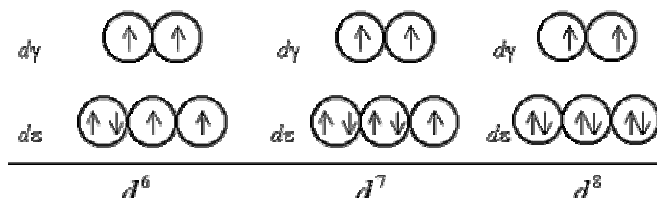


При **слабом поле лигандов** заселяющие квантовые ячейки 4 или 5 электронов имеют **параллельные спины**, поэтому получаемый комплекс оказывается сильно

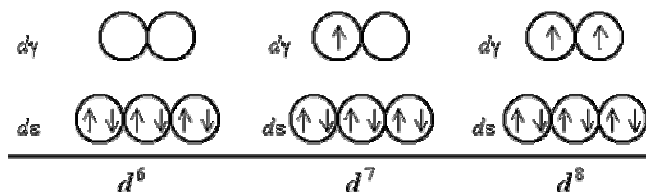
парамагнитен. В сильном поле лигандов образуются одна, а затем две электронные пары на $d\varepsilon$ -подуровне, так что **парамагнетизм** комплекса оказывается гораздо слабее.



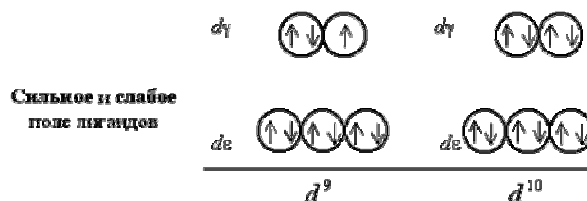
Шестой, седьмой и восьмой электроны в случае слабого поля оказываются снова на $d\varepsilon$ -подуровне, дополняя конфигурации до электронных пар (одной в случае d^6 , двух – d^7 и трех – d^8):



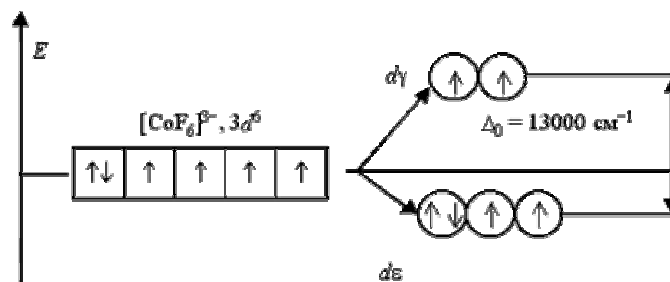
В случае сильного поля лигандов шестой электрон заселяет $d\varepsilon$ -АО, приводя к **диамагнетизму** комплекса, после чего седьмой и восьмой электроны поступают на $d\gamma$ -подуровень:



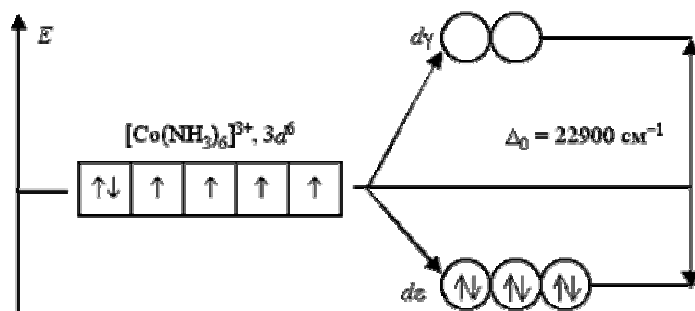
Очевидно, при восьмиелектронной конфигурации **различия в строении** между комплексами с лигандами **слабого** и **сильного поля исчезают**. Заселение орбиталей девятым и десятым электроном также не различается для комплексов обоих типов:



Вернемся к рассмотрению электронного строения октаэдрических комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$. В соответствии с расположением в **спектроскопическом ряду**, аммиак NH_3 относится к числу лигандов **сильного поля**, а фторид-ион F^- – **слабого поля**. Следовательно, заселение электронами атомных орбиталей в данных комплексах будет происходить по схеме:

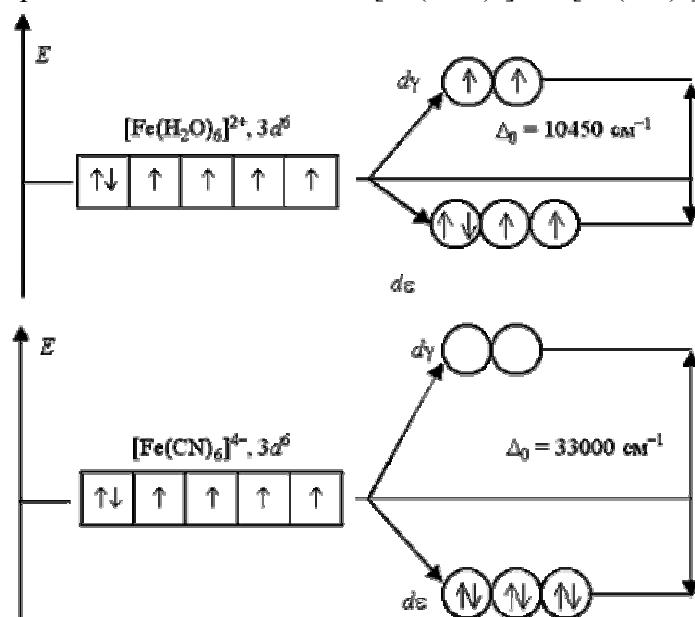


В анионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ лиганды F^- создают слабое кристаллическое поле ($\Delta_0 = 13000 \text{ см}^{-1}$), и все электроны исходной $3d^6$ -АО размещаются на $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталях без какого-либо спаривания. Комплексный ион является **высокоспиновым** и содержит четыре неспаренных электрона, поэтому он **парамагнитен**.



В ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ лиганды NH_3 создают сильное кристаллическое поле ($\Delta_0 = 22900 \text{ см}^{-1}$), все $3d^6$ -электроны размещаются на более энергетически выгодной $d\varepsilon$ -орбитали. Переход электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -орбитали **невозможен** из-за слишком **высокого энергетического барьера**. Поэтому данный комплексный катион является **низкоспиновым**, он не содержит неспаренных электронов и **диамагнитен**.

Аналогичным образом могут быть представлены схемы распределения электронов по орбиталям в октаэдрическом поле для ионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:



Лиганды H_2O создают слабое поле; обмен электронами между $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталями не вызывает затруднений и поэтому число неспаренных электронов в комплексном ионе такое же, как и в условном ионе Fe^{2+} . Получаемый аквакомплекс – **высокоспиновый, парамагнитный**.

Наоборот, лиганды CN^- вызывают значительное расщепление d -АО, составляющее 33000 см^{-1} . Это значит, что существует сильная **тенденция к размещению всех электронов** на $d\varepsilon$ -орбиталях. **Выигрыш энергии**, получаемый при таком заселении орбиталей, много больше энергетических затрат, обусловленных спариванием электронов.

Цветность комплексных соединений

Многие комплексные соединения в кристаллическом состоянии и водном растворе отличаются яркой окраской. Так, водный раствор, содержащий катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, окрашен в интенсивно синий цвет, катионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ придают раствору фиолетовую окраску, а катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ – красную. Теория кристаллического поля позволяет объяснить появление той или иной окраски у комплексных соединений.

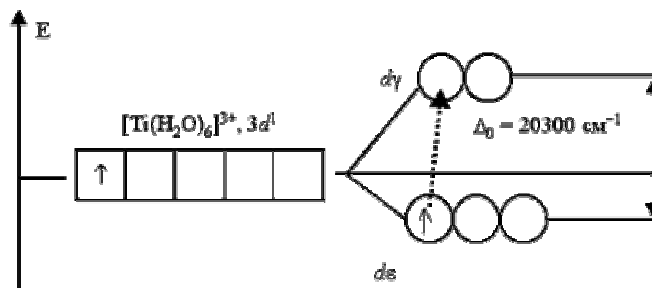
Если через раствор или кристаллический образец вещества пропускать свет **видимой части спектра**, то в принципе возможны три варианта физического поведения образца: **отсутствие поглощения света** любой длины волны (образец вещества

бесцветен, хотя может иметь полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра); **полное поглощение света** во всем интервале длин волн (образец будет казаться **черным**); наконец, **поглощение света** только **определенной длины волны** (тогда образец будет иметь **цвет, дополнительный к поглощенному узкому участку спектра**). Таким образом, цвет раствора или кристаллов определяется **частотой полос поглощения** видимого света:

Длина волн, нм	Спектральный цвет	Дополнительный цвет
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-жёлтый
435-480	Синий	Жёлтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Сине-зелёный	красный
500-560	Зелёный	Пурпурный
560-580	Жёлто-зелёный	Фиолетовый
580-595	Жёлтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	сине-зелёный
730-760	пурпурный	зелёный

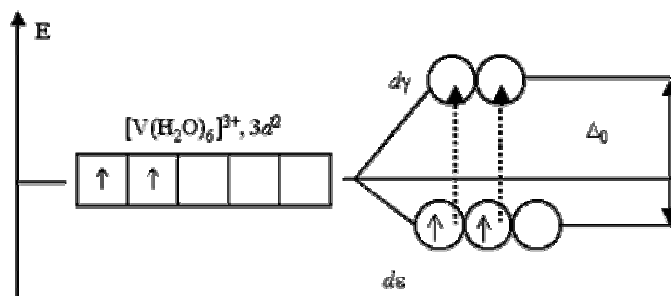
Поглощение квантов света комплексами (например, имеющими октаэдрическое строение) объясняется взаимодействием света с электронами, находящимися на $d\varepsilon$ -подуровне, сопровождаемое их переходом на вакантные орбитали $d\gamma$ -подуровня.

Например, при пропускании света через водный раствор, содержащий катионы гексаакватитана(III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, обнаруживается полоса поглощения света в желто-зеленой области спектра. Это связано с переходом единственного электрона комплексообразователя с $d\varepsilon$ -АО на $d\gamma$ -подуровень:



Поэтому раствор, содержащий $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, приобретает фиолетовый цвет (дополнительный к поглощенному желто-зеленому).

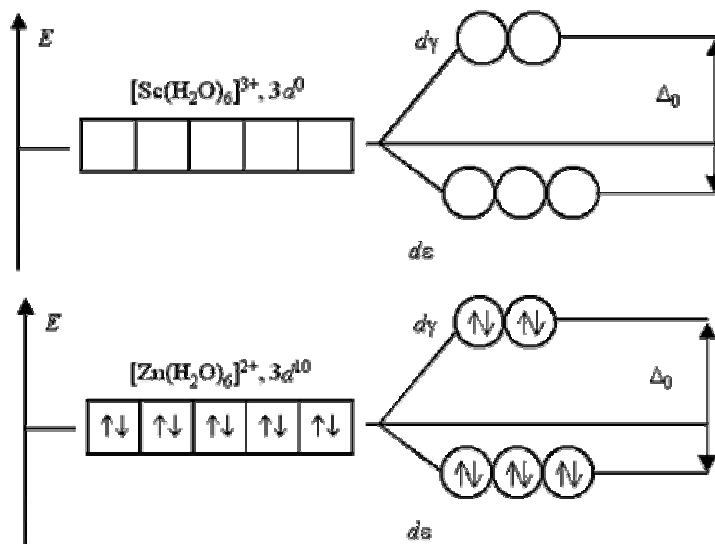
Раствор соли ванадия $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ имеет зеленый цвет. Это также обусловлено соответствующими переходами электронов при поглощении ими части энергии светового луча. В основном состоянии, при электронной конфигурации ванадия(III) $3d^2$, два неспаренных электрона занимают $d\varepsilon$ -подуровень:



Существует всего **два варианта перехода двух электронов** на $d\gamma$ -подуровень: либо **оба** электрона занимают $d\gamma$ -АО, либо только **один** из них. Любые другие переходы электронов, связанные с уменьшением суммарного спина, запрещены.

Указанным переходам электронов, получивших избыточную энергию, соответствует **полоса поглощения** около 400 нм в спектре поглощения раствора хлорида гексаакваванадия(III). Поглощение пурпурно-фиолетовой области спектра дает дополнительный цвет раствора – **ярко-зеленый**.

Если комплексообразователь имеет электронную конфигурацию d^0 или d^{10} , то **переходы электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -подуровень** или наоборот **невозможны** либо из-за **отсутствия электронов**, либо из-за **отсутствия вакантных орбиталей**. Поэтому растворы комплексов с такими комплексообразователями, как Sc(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II) и т.п., не поглощают энергии в видимой части спектра и кажутся **бесцветными**:



Избирательность поглощения света зависит не только от **комплексообразователя** и **степени его окисления**, но и от **вида лигандов**. При замене в комплексном соединении лигандов, находящихся в левой части спектрохимического ряда, на лиганды, создающие **сильное** электростатическое поле, наблюдается **увеличение** доли энергии, поглощаемой электронами из проходящего света и как следствие – **уменьшение** длины волны соответствующей полосы поглощения. Так, водный раствор, содержащий катионы тетрааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, окрашен в голубой цвет, а раствор сульфата тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет интенсивно синюю окраску.

ПРИМЕРЫ ТЕСТОВ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

Тест №1

1. Энергия расщепления больше для комплексообразователей, содержащих...

- 1) 3d-электроны
- 2) 4d- электроны
- 3) 5d- электроны
- 4) 6d- электроны
- 5) энергия расщепления для всех комплексообразователей, содержащих d электроны, одинакова.

2. Какие из перечисленных комплексных ионов парамагнитны?

1. $[\text{IrCl}]^{3-}$ 2. $[\text{PtCl}]^{2-}$ 3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 4. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

- 1) 1,3,4,
- 2) 2,3,4.
- 3) 1,2,3.

- 4) 1,2,4.
5) Все парамагнитны
3. **Какое комплексное соединение является продуктом реакции?**
 $\downarrow \text{Zn(OH)}_2 + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{изб})} =$
Каково его номенклатурное название?
- 1) $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn(OH)}_4]$ -тетрагидроксоцинкат (II) аммония
 - 2) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ -гидроксид тетрааминцинка (II)
 - 3) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{OH})_2$ -гидроксид тетрааквоцинка (II)
 - 4) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$ -диаминдигидроксоцинк (II)
 - 5) такая реакция невозможна, т.к. Zn(OH)_2 труднорастворимое соединение
4. **Какой из данных комплексных ионов более устойчив и почему?**
1. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
 2. $[\text{FeF}_6]^{4-}$
- 1) 1. т.к. размер лиганда меньше
 - 2) 2. т.к. образуются прочные связи за счёт внутриорбитальной гибридизации атомных орбиталей
 - 3) 2. т.к. размер лиганда меньше
 - 4) 1. т.к. образуются более прочные связи за счёт внутриорбитальной гибридизации атомных орбиталей
 - 5) реакционные способности комплексов близки
5. **Какой объём 4М водного раствора аммиака надо добавить к 0,717 г. AgCl , чтобы полностью растворить осадок. Вычислите концентрацию ионов Ag^+ в конечном растворе. $K_{\text{н}}$ ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $6,8 \cdot 10^{-8}$.**
- 1) 1,25 мл $1,6 \cdot 10^{-8}$
 - 2) 2,5 мл $3,2 \cdot 10^{-7}$
 - 3) 5 мл $7,4 \cdot 10^{-6}$
 - 4) 2,5 мл $8,5 \cdot 10^{-8}$
 - 5) 1,25 мл $4,7 \cdot 10^{-9}$

Тест №2.

1. **Наибольшее расщепление по энергии вызывают:**
- 1) лиганды малые по объёму
 - 2) лиганды большие по объёму
 - 3) лиганды с большим положительным зарядом
 - 4) верны 1 и 3
 - 5) верны 2 и 3
2. **Каковы тип гибридизации А-О Со и Zn и структура следующих комплексных ионов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$**
- 1) d^2sp^3 октаэдр, dsp^2 квадрат
 - 2) sp^3d^2 октаэдр, sp^3 тетраэдр
 - 3) d^2sp^3 октаэдр, sp^3 тетраэдр
 - 4) dsp^2 квадрат, dsp^2 квадрат
 - 5) sp^3 тетраэдр, $sp^3 d^2$ октаэдр
3. **Где применяют комплексные соединения?**
- 1) в аналитической химии
 - 2) в качестве стимуляторов биохимических процессов
 - 3) для устранения жёсткости воды
 - 4) для получения металлов высокой степени чистоты

- 5) все ответы верны
4. Какое комплексное соединение получится в результате реакции $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$
- 1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ хлорид тетрааминкобальта (II)
 - 2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ хлорид тетрааминкобальта (III)
 - 3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ триаминтрихлорокобальт (III)
 - 4) $(\text{NH}_4)_4[\text{CoCl}_6]$ гексахлорокобальт(II) аммония
 - 5) такая реакция не приведёт к образованию комплексного соединения
5. Вычислите концентрацию Ag^+ в 0,01M растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, который содержит 1 моль NH_3 в избытке. K_n комплексного иона равна $6,8 \cdot 10^{-8}$.
- 1) $1,3 \cdot 10^{-12}$
 - 2) $2,7 \cdot 10^{-4}$
 - 3) $6,8 \cdot 10^{-9}$
 - 4) $4,5 \cdot 10^{-7}$

Тест №3.

1. Из раствора некоторого комплексного соединения ионы серебра осаждают только три хлорид-иона. Из этого следует, что формула комп. соединения:
- 1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$
 - 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$
 - 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$
 - 4) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$
 - 5) $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$
2. Какие из перечисленных комплексных соединений являются диамагнитными:
- 1) $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$
 - 2) $\text{Na}[\text{AgCl}_2]$
 - 3) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$
 - 4) 2 и 3
 - 5) 1 и 3
3. Какова структура и тип гибридизации атомных орбиталей иона Co^{3+} в анионе гексацианокобальта (III), если это низкоспиновый диамагнитный комплекс?
- 1) квадрат dsp^2
 - 2) пирамида sp^3
 - 3) октаэдр d^2sp^3
 - 4) тетраэдр sp^3
 - 5) октаэдр sp^3d^2
4. В образовании донорно-акцепторных связей в комплексных соединениях могут участвовать:
- 1) только s-орбитали
 - 2) только p-орбитали
 - 3) только s- и p-орбитали
 - 4) и s- и p- и d-орбитали
 - 5) только p- и d-орбитали
5. Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна $1,4 \cdot 10^{-17}$.

Вычислите концентрацию ионов Cd^{2+} в 0,1М растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$.

- 1) $0,543 \cdot 10^{-7} \text{ М}$
- 2) $1,45 \cdot 10^{-4} \text{ М}$
- 3) $2,37 \cdot 10^{-7} \text{ М}$
- 4) $0,687 \cdot 10^{-1} \text{ М}$
- 5) $0,887 \cdot 10^{-4} \text{ М}$

Тест №4.

1. Координационное число для Cr^{3+} в комплексных соединениях:

- 1) постоянно и равно 6
- 2) постоянно и равно 4
- 3) постоянно и равно 2
- 4) может быть 6 и 4
- 5) может быть 6,4 и 2

2. Какую изомерию проявляют комплексные соединения: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$.

- 1) геометрическая
- 2) координационная
- 3) гидратная
- 4) ионизационная
- 5) нет верного ответа

**3. Известно: $K_{\text{н}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 5 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{н}} [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} = 5 \cdot 10^{-28}$,
 $K_{\text{н}} [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 3,5 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{н}} [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} = 2 \cdot 10^{-17}$.**

Из этого следует:

- 1) по отношению к ионам CN^- медь значительно более сильный комплексообразователь
- 2) по отношению к ионам CN^- цинк значительно более сильный комплексообразователь
- 3) ионы цинка и меди по отношению к молекуле аммиака проявляют различную склонность к их координации
- 4) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ менее устойчив, чем $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- 5) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ более устойчив, чем $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

4. С чем связана высокая устойчивость $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

- 1) Ni в степени окисления +2
- 2) заряд иона 2-
- 3) внутренней dsp^2 – гибридизацией
- 4) внешней sp^3d^2 -гибридизацией
- 5) ион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ неустойчив

5. Имеем 0,05М раствор $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ с 0,1 моль KCN. Какова должна быть концентрация ионов S^{2-} для образования осадка CdS?

$\text{IP} = 3,6 \cdot 10^{-29}$, $K_{\text{н}}[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 1,4 \cdot 10^{-17}$

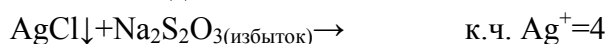
- 1) $2,6 \cdot 10^{-12}$
- 2) $0,38 \cdot 10^{-17}$
- 3) $3,1 \cdot 10^{-21}$
- 4) $6,6 \cdot 10^{-10}$
- 5) $5 \cdot 10^{-15}$

Тест №5.

1. В каких из перечисленных компл. ионов атомные орбитали комплексообразователя находятся в sp^3d^2 -гибридном состоянии:
 - 1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
 - 2) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
 - 3) $[\text{FeCl}_4]^{2-}$
 - 4) $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$
 - 5) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$
2. Какой комплексный ион не имеет окраски:
 - 1) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 - 2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
 - 3) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 - 4) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
 - 5) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
3. Между Δ -тетр. и Δ -окт. имеется соотношение:
 - 1) $\Delta\text{-тетр}=2/3\Delta\text{-окт}$
 - 2) $\Delta\text{-тетр}=\Delta\text{-окт}$
 - 3) $\Delta\text{-тетр}=4/9\Delta\text{-окт}$
 - 4) $\Delta\text{-окт}=2/3\Delta\text{-тетр}$
 - 5) $\Delta\text{-окт}=4/9\Delta\text{-тетр}$(тетр.-тетраэдрическая, окт.-октаэдрическая, Δ -энергия расщепления)
4. Определите степень окисления и координационное число центрального иона следующих комплексных соединений: $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ и $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$.
 - 1) +2 -4 -1 -4
 - 2) +3 -6 +3 -6
 - 3) +3 -4 +1 -1
 - 4) +5 -7 -3 -7
 - 5) -4 -2 +3 -5
5. Сколько грамм NaCl необходимо добавить в 0,5 л 0,5 М раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, чтобы получить осадок хлорида серебра. $K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \cdot 10^{-21}$, $\text{IP}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$, обе соли в растворе диссоциированы полностью.
 - 1) 0,023 г
 - 2) 0,71 г
 - 3) 1 г
 - 4) 0,094 г
 - 5) 0,34 г

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции с образованием комплексного соединения.



К какому типу относится образующееся комплексное соединение?

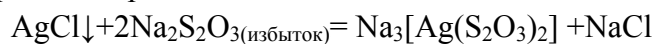
Решение. Определим состав образующегося комплексного соединения.
Внутреннюю сферу образует ион Ag^+ , который является комплексообразователем, и 2

лиганда-ионы $S_2O_3^{2-}$: $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

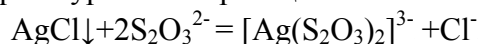
Внешнюю сферу комплексного соединения образуют ионы Na^+ .

Формула образующегося комплексного соединения- $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

Молекулярное уравнение реакции-



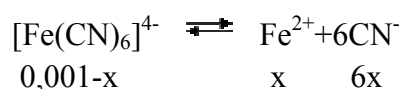
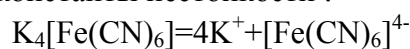
Ионно-молекулярное уравнение реакции-



Образующееся комплексное соединение представляет собой комплексную соль, комплексный ион-однородный анионный ацидокомплекс.

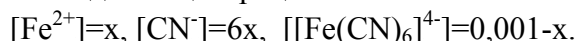
Пример 2. Вычислить концентрацию ионов Fe^{2+} в 0,001М растворе $K_4[Fe(CN)_6]$ и 0,001М растворе $FeCl_2$. K_n комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ равна $1,0 \cdot 10^{-37}$. Во сколько раз концентрация ионов Fe^{2+} в растворе комплексной соли меньше, чем в растворе простой соли?

Решение. Запишем уравнение первичной и вторичной диссоциации комплексного соединения и выражение константы нестойкости :



$$K_n = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

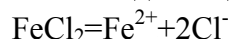
Обозначим молярную концентрацию комплекса, распавшегося на свои составляющие через x . Тогда концентрация компонентов в момент равновесия



Подставляя эти значения в выражение K_n , получим

$$\frac{x \cdot (6x)^6}{(0,001 - x)} = 1,0 \cdot 10^{-37}$$

Решая уравнение, находим, что $x = 4,2 \cdot 10^{-7}$ и $[Fe^{2+}] = 4,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л. $FeCl_2$ являясь сильным электролитом, полностью диссоциирует на ионы



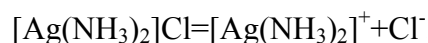
Следовательно, концентрация $[Fe^{2+}]^1 = 10^{-3}$ моль/л

$$\frac{[Fe^{2+}]^1}{[Fe^{2+}]} = \frac{10^{-3}}{4,2 \cdot 10^{-7}} = 2400$$

При одной и той же концентрации солей в растворе комплексной соли концентрация ионов Fe^{2+} во много раз меньше, чем в растворе простой соли. Это свидетельствует об очень слабой степени диссоциации комплексных ионов.

Пример 3. Определить степень диссоциации комплексного иона в 0,01 М растворе $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Как изменится степень диссоциации, если данный раствор содержит избыток аммиака в количестве 1 моль/л? $K_n [Ag(NH_3)_2]Cl = 5,89 \cdot 10^{-8}$.

Решение. Запишем уравнение первичной и вторичной диссоциации комплексного соединения



Степень диссоциации комплекса равна отношению концентрации распавшихся ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$ к их исходной концентрации в растворе. Концентрация

распавшихся ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна концентрации ионов Ag^+ . Из значения константы нестойкости комплекса находим $[\text{Ag}^+]$. Обозначим $[\text{Ag}^+]$ через x . Тогда концентрация NH_3 будет равна $2x$, а концентрация нераспавшихся ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,01 - x$.

$$K_n = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}; \quad 5,89 \cdot 10^{-8} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,01 - x}$$

Решая уравнение, находим, что $x = 5,3 \cdot 10^{-4}$ и, следовательно $[\text{Ag}^+] = 5,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Тогда

$$\alpha = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{5,3 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 5,3 \cdot 10^{-2} \quad \text{или } 5,3\%$$

Из значения K_n найдём концентрацию ионов Ag^+ в растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, содержащем NH_3 в количестве 1 моль/л:

$$5,89 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot 1^2}{10^{-2}}; \quad [\text{Ag}^+] = 5,89 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$\alpha = \frac{5,89 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}} \cdot 100 = 5,89 \cdot 10^{-6} \%$$

В растворе, содержащем избыток NH_3 , степень диссоциации комплекса значительно меньше (\sim в 10^6 раз) вследствие смещения равновесия влево



Пример 4. Из раствора комплексной соли $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает только $\frac{2}{3}$ содержащегося в ней хлора. В растворе соли не обнаружено ионов кобальта и свободного аммиака. Измерение электрической проводимости раствора показывает, что соль распадается на три иона. Каково координационное строение этого соединения?

Написать уравнение диссоциации комплексной соли.

Решение. Отсутствие в растворе указанной соли ионов Co^{3+} и свободного аммиака означает, что эти компоненты входят во внутреннюю сферу комплексного соединения. Кроме того, во внутреннюю сферу входит один хлорид-ион, не осаждаемый AgNO_3 . Следовательно, состав внутренней сферы соответствует формуле $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

Во внешней сфере находятся два хлорид-иона, компенсирующие заряд внутренней сферы комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Диссоциация комплексной соли в растворе протекает по схеме



что согласуется с данными по электрической проводимости.

Пример 5. Вычислить заряды следующих комплексных ионов, образованных хромом (III): а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$; б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$; в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

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

Пример 6. Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ составляет $1 \cdot 10^{-21}$. Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,05М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,01 моль/л KCN .

Решение. Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению:



В присутствии избытка ионов CN^- , создаваемого в результате диссоциации KCN (которую можно считать полной), это равновесие смещено влево настолько, что количеством ионов CN^- , образующихся при вторичной диссоциации, можно пренебречь. Тогда $[CN^-] = C_{KCN} = 0,01$ моль/л. По той же причине равновесная концентрация ионов $[Ag(CN)_2]^-$ может быть приравнена к общей концентрации комплексной соли (0,05 моль/л).

По условию задачи:

$$K_{нест} = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} = 1,1 \cdot 10^{-21}$$

Отсюда выражаем концентрацию ионов Ag^+ :

$$[Ag^+] = \frac{1,1 \cdot 10^{-21} \cdot [[Ag(CN)_2]^-]}{[CN^-]^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,05}{0,01^2} = 5,5 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л}$$

Пример 7. Растворы простых солей кадмия образуют со щелочами осадок гидроксида кадмия $Cd(OH)_2$, а с сероводородом – осадок сульфида кадмия CdS . Чем объяснить, что при добавлении щёлочи к 0,05М раствору $K_2[Cd(CN)_4]$, содержащему 0,1 моль/л KCN, осадок не образуется, тогда как при пропускании через этот раствор сероводорода выпадает осадок CdS ? Константу нестойкости иона $[Cd(CN)_4]^{2-}$ принять равной $7,8 \cdot 10^{-18}$.

Решение. Условие образования осадка $Cd(OH)_2$ и CdS могут быть описаны следующим образом:

$$[Cd^{2+}][OH^-]^2 > PP_{Cd(OH)_2} = 4,5 \cdot 10^{-15}$$

$$[Cd^{2+}][S^{2-}] > PP_{CdS} = 8 \cdot 10^{-27}$$

В растворе комплексной соли при заданных условиях концентрация ионов Cd^{2+} вычисляется по уравнению (см. пример 3):

$$[Cd^{2+}] = \frac{K_{нест} [[Cd(CN)_4]^{2-}]}{[CN^-]^4} = \frac{7,8 \cdot 10^{-18} \cdot 0,05}{0,1^4} = 3,9 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$$

Тогда концентрация ионов OH^- , достаточная для осаждения гидроксида кадмия, найдётся из неравенства:

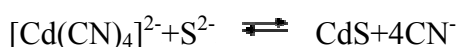
$$[OH^-] > \sqrt{\frac{PP_{Cd(OH)_2}}{[Cd^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4,5 \cdot 10^{-15}}{3,9 \cdot 10^{-15}}} \approx 1 \text{ моль/л}$$

Таким образом, в рассматриваемой системе при концентрации ионов OH^- меньших, чем 1 моль/л, равновесие: $[Cd(CN)_4]^{2-} + 2 OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2 \downarrow + 4 CN^-$ смещено в сторону образования комплексного иона.

Условие образования осадка сульфида кадмия из заданного раствора тетрацианокадмата калия выразится неравенством:

$$[S^{2-}] > \frac{PP_{CdS}}{[Cd^{2+}]} = \frac{8,0 \cdot 10^{-27}}{3,9 \cdot 10^{-15}} \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, даже при малых концентрациях сульфид-иона равновесие



практически полностью смещено в сторону образования сульфида кадмия.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определите степень окисления и координационное число комплекссообразователя в следующих комплексных соединениях и привести их название:

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| а) $K[AuBr_4]$ | е) $K[Pt(NH_3)Cl_5]$ |
| б) $K_2[Cd(CN)_4]$ | ж) $H[Co(H_2O)_2(CN)_4]$ |
| в) $Ca[ZrF_6]$ | з) $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ |
| г) $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ | и) $Na_2[FeNO_2(CN)_5]$ |
| д) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ | к) $K[Cr(SO_4)_2]$ |

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов. Составить формулы комплексных соединений с приведенными катионом и анионом:

- | | |
|------------------------------|--------------------------------|
| а) $[Bi^{+3}I_4]$ | е) $[Cr^{+2}(H_2O)_4Cl_2]$ |
| б) $[Cr^{+3}(NH_3)_5Cl]$ | ж) $[Co^{+3}(NH_3)_2(NO_2)_4]$ |
| в) $[Pd^{+2}(NH_3)_2(CN)_2]$ | з) $[Zr^{+4}(OH)_6]$ |
| г) $[Fe^{+3}F_6]$ | и) $[Ag^{+1}(CN)_2]$ |
| д) $[Hg^{+2}(SCN)_4]$ | к) $[Fe^{+3}(H_2O)_5Br]$ |

3. Написать координационные формулы следующих комплексных соединений и привести их названия:

- | | |
|--|--|
| а) $3NaF \cdot AlF_3$ | з) $3NaCl \cdot IrCl_3$ |
| б) $SiF_4 \cdot BaF_2$ | и) $3KCN \cdot Fe(CN)_3$ |
| в) $2Ca(CN)_2 \cdot Fe(CN)_2$ | к) $Cd(OH)_2 \cdot 4NH_3$ |
| г) $2Ba(OH)_2 \cdot Cu(OH)_2$ | л) $KCl \cdot PtCl_4 \cdot NH_3$ |
| д) $CoCl_3 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ | м) $KCN \cdot Co(CN)_3 \cdot 2H_2O$ |
| е) $2KNO_3 \cdot HNO_3 \cdot Au(NO_3)_3$ | н) $NH_4CN \cdot Cr(CN)_3 \cdot 2H_2O$ |
| ж) $2NH_4Br \cdot CuBr_2 \cdot 2NH_3$ | |

4. Написать координационные формулы следующих комплексных соединений и привести их названия:

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| а) $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ | г) $PtCl_4 \cdot 3NH_3$ |
| б) $PtCl_4 \cdot 5NH_3$ | д) $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ |
| в) $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ | |

5. Имея ввиду, что координационное число $Co(III)$ равно шести, написать координационные формулы следующих комплексных соединений:

- | | |
|---|-----------------------------|
| а) $Co(NO_2)_3 \cdot 6NH_3$ | в) $Co(NO_2)_3 \cdot 3NH_3$ |
| б) $Co(NO_2)_3 \cdot KNO_2 \cdot 2NH_3$ | г) $Co(NO_2)_3 \cdot KNO_2$ |

6. Написать уравнение диссоциации в растворе комплексных ионов следующих соединений выражения констант комплексных ионов:

- | | |
|-------------------------------|--------------------|
| а) $K_3[Fe(CN)_6]$ | д) $K[VF_6]$ |
| б) $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_3$ | е) $Ba[BF_5]$ |
| в) $[Co(H_2O)(NH_3)_4Cl]Cl_2$ | ж) $Na_2[MoF_8]$ |
| г) $Cs[Ag(CN)_2]$ | з) $K_2[Zr(OH)_4]$ |

7. Из каких валентнонасыщенных молекул состоят следующие комплексные соединения:

- | | |
|----------------|---------------------|
| а) $K_2[PdBr]$ | б) $Ba_2[Co(OH)_6]$ |
|----------------|---------------------|

- | | |
|---|--|
| в) $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ | ж) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}$ |
| г) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ | з) $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$ |
| д) $\text{H}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN}_4)]$ | и) $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ |
| е) $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ | к) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ |

8. Известно, что из раствора комплексной соли $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор, а из раствора $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ только $2/3$ хлора. Написать координационные формулы этих солей и уравнения их диссоциации.

9. Раствор сульфата меди образуют осадки с растворами едкого натра и сульфида аммония. Раствор сульфата тетраамминмеди образуют осадок только с сульфидом аммония. Объяснить эти явления, пользуясь таблицами ПР и $K_{\text{нест.}}$.

10. Какой комплексный ион прочнее:

- а) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
 б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Ответ мотивировать. Соответствуют ли величины констант нестойкости сделанным выводом?

11. Какой комплексообразователь должен давать более прочные комплексы:

- а) Pt^{4+} или Pt^{2+}
 б) Ca^{2+} или Zn^{2+}
 в) Mg^{2+} или Ni^{2+}
 г) Zn^{2+} или Cd^{2+}

Ответ мотивировать.

12. Написать графические формулы цис- и транс-изомеров тетрахлордиамминплатины (IV)...

13. Существуют два комплексных соединения кобальта одинакового состава: $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Раствор одной соли даёт осадок с раствором хлорида бария, но не взаимодействует с раствором нитрата серебра. Раствор другой соли даёт осадок с нитратом серебра, но не взаимодействует с хлоридом бария. Написать координационные формулы обоих соединений.

14. Определить возможный тип гибридизации связи в комплексах, учитывая их магнитные свойства:

- а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -парамагнитен
 б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -диамагнитен

15. Какой тип гибридизации и соответственно пространственная конфигурация ионов должна быть у комплексных частиц $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$?

16. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения следующих реакций с образованием комплексных соединений. Назовите полученные комплексные соединения:

- 1) $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NaOH}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Al}^{3+}=4);$
 2) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{NaOH}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Zn}^{2+}=4);$

- 3) $\text{ZnCl}_2 + \text{KOH}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Zn}^{2+}=4);$
- 4) $\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Ni}^{2+}=6);$
- 5) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Ag}^{2+}=2);$
- 6) $\text{FeSO}_4 + \text{KCN}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Fe}^{2+}=6);$
- 7) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Zn}^{2+}=6);$
- 8) $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Cu}^{2+}=4);$
- 9) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Cu}^{2+}=4);$
- 10) $\text{HgI}_2 + \text{KI}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Hg}^{2+}=4);$
- 11) $\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Cd}^{2+}=4);$
- 12) $\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{NaOH}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Cr}^{3+}=6);$
- 13) $\text{FeCl}_2 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow$
- 14) $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow$
- 15) $\text{AgCl} + \text{HCl}_{(\text{избыток})} \rightarrow (\text{к.ч. } \text{Ag}^{2+}=2).$

17. Вычислите концентрацию ионов Ag^+ в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем в избытке 1 моль/л NH_3 . Константа нестойкости комплексного катиона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $5,89 \cdot 10^{-8}$.
18. Вычислите концентрацию ионов Cd^{2+} в 0,1М растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащем 6,5 г/л KCN. Константа нестойкости комплексного аниона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна $1 \cdot 10^{-17}$.
19. Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ составляет $1,4 \cdot 10^{-20}$. Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в 0,05 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем одновременно 0,01 моль/л.
20. Константа нестойкости иона $[\text{CdI}_4]^{2-}$ составляет $7,94 \cdot 10^{-7}$. Вычислить концентрацию ионов кадмия в 0,1 М $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$, содержащем в растворе 0,1 моль/л KI.
21. Вычислите концентрацию ионов Zn^{2+} в 0,5 л 0,5 М $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, содержащем 0,05 моля KCN. Кажущаяся степень диссоциации KCN равна 85%, а константа нестойкости комплексного иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ составляет $1,0 \cdot 10^{-16}$.
22. Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $K_n = 10^{-44}$. Вычислите концентрацию ионов Fe^{3+} (моль/л) в 0,1 м растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
23. Как изменится концентрация ионов ртути при прибавлении к 1 л 0,01 М растворе $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$ 0,01 моля NaI? Константа нестойкости иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ равна $1,5 \cdot 10^{-30}$.
24. Сколько молей KCN должно содержаться в 1 л 0,01М раствора $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, чтобы концентрация ионов Ni^{2+} составляла $1,0 \cdot 10^{-12}$ моль/л? Константа нестойкости иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна $1,8 \cdot 10^{-14}$.
25. Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $5,9 \cdot 10^{-8}$. Какие значения примет степень диссоциации комплексного иона при разбавлении 0,1М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$:
 - а) в 10 раз;
 - б) в 100 раз.
26. Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ равна $9,3 \cdot 10^{-13}$. Какие значения примет степень диссоциации комплексного иона при разбавлении 0,1М

раствора $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$:

- а) в 10 раз;
- б) в 100 раз.

27. Определите возможность взаимодействия в водных растворах следующих веществ и напишите уравнения реакций в сокращённом молекулярно-ионном виде:

- | | |
|--|---|
| 1) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NaNO}_2$ | 4) $\text{K} [\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{NH}_2\text{OH}$ |
| 2) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NH}_4\text{OH}$ | 5) $\text{K} [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2] + \text{NH}_4\text{OH}$ |
| 3) $\text{K} [\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{NaNO}_3$ | 6) $\text{K} [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2] + \text{KCN}$ |

28. Определить возможны ли реакции замещения лигандов в следующих комплексах:

- | | |
|---|---|
| 1) $[\text{HgBr}_4]^{2+} + \text{F}^-$ | 4) $[\text{HgBr}_4]^{2+} + \text{CN}^-$ |
| 2) $[\text{HgBr}_4]^{2+} + \text{Cl}^-$ | 5) $[\text{HgBr}_4]^{2+} + \text{NH}_4^+$ |
| 3) $[\text{HgBr}_4]^{2+} + \text{I}^-$ | |

29. Предскажите магнитные свойства ионов: а) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; б) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; в) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; г) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; д) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; е) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

30. Ионизационная изомерия комплексных соединений заключается в различном распределении ионов между внутренней и внешней сферами. Следствие этого проявляется в различном характере диссоциации комплексных соединений на ионы. Так, вещество состава $\text{CoSO}_4\text{Br}(\text{NH}_3)_5$ существует в виде двух изомеров: один с нитратом серебра даёт осадок Ag_2SO_4 , другой – AgBr ; при действии хлорида бария один даёт осадок BaSO_4 , другой не образует осадка; водные растворы одного изомера имеют большую электропроводимость. Напишите координационные формулы изомеров, учитывая, что координационное число кобальта равно 6.

31. Вещество состава $\text{PtSO}_4(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4$ образует два ионизационных изомера. Водный раствор одного из них нейтрален, раствор другого изомера показывает щелочную реакцию среды. Напишите координационные формулы изомеров, учитывая, что координационное число платины равно 6, а ион SO_4^{2-} в данном соединении занимает место двух лигандов (бидентатен).

32. Раствор $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеет зелёную окраску. Объясните, почему исчезает окраска при введении ионов CN^- .

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Образование амфотерных гидроксидов и их растворение в кислотах и щелочах

Опыт 1.

В пробирку налить по 2-3 мл растворов солей (по рекомендации преподавателя) Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} и прибавить раствор щёлочи до образования осадка.

Образовавшиеся осадки гидроксидов разлить в 2 пробирки и в одной из них осадок растворить в избытке реактива. В результате реакции образуются комплексы, содержащие ионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Ко второй части осадка прибавить раствор 2н HCl или 2н раствор HNO_3 . Осадки растворяются. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакции получения гидроксидов и их растворения в кислотах и щелочах.

Образование аммиакатных комплексов в растворе

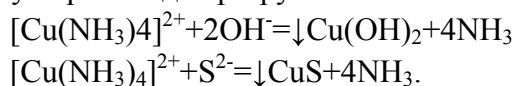
Опыт 2.

К 2-3 мл 0,5н раствора NiSO_4 добавить по каплям 25%-ный раствор аммиака. наблюдать образование осадка дигидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Прилить избыток раствора аммиака до полного растворения осадка с образованием растворимого аммиаката никеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$. Отметить все наблюдения и написать все уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Какое основание является более сильным электролитом $\text{Ni}(\text{OH})_2$ или $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$?

Опыт 3.

К 2 мл 0,5н раствора сульфата меди добавить по каплям 1н раствор аммиака. Наблюдать образование зеленовато-голубоватого осадка основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. Написать уравнение реакции в ионном виде. Затем по каплям прибавить избыток раствора NH_4OH . Основная соль растворяется с образованием аммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Напишите уравнение реакции.

Раствор аммиаката меди разлить в 2 пробирки. В одну из них прилить 1-2 мл 0,5н раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, в другую-1-2 мл 2,5н раствора NaOH . Наблюдать выпадение осадков и отметить их окраску. Происходит разрушение комплекса по уравнениям реакций:



Опыт 4.

К 2-3 мл 1н раствора дихлорида кобальта CoCl_2 добавить равный объем 1М раствора гидроксида калия KOH . Наблюдать образование осадка $\text{Co}(\text{OH})_2$. Прибавить к осадку по каплям 25%-ный раствор NH_4OH до растворения осадка вследствие образования комплексного соединения состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Отметить все наблюдения и составить все уравнения реакций в молекулярной и молекулярной и ионной форме. Какое основание является более сильным электролитом $\text{Co}(\text{OH})_2$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$?

Опыт 5.

К 2-3 мл сульфата кадмия CdSO_4 добавить по каплям 25%-ный раствор аммиака NH_4OH . Наблюдать образование осадка основной соли гидроксида-сульфата кадмия $[\text{Cd}(\text{OH})]_2\text{SO}_4$. К осадку прилить избыток раствора аммиака до полного его растворения вследствие образования растворимого аммиаката кадмия состава $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. отметить все наблюдения и составить молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

Образование ацидокомплексов

Опыт 6.

К 1-2 мл насыщенного раствора CoCl_2 прибавить 1-2 мл насыщенного раствора NH_4CSN . Образуется растворимое комплексное соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CSN})_4]$ ярко-синего цвета. Написать уравнение реакций в молекулярной и ионной форме.

Опыт 7.

К 2-3 мл 0,1н раствора динитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ добавить по каплям 2н раствор йодида калия KI . Отметить цвет образующегося осадка дийодида ртути HgI_2 . Затем

постепенно прилить избыток раствора до полного растворения осадка HgI_2 и образования ацидокомплекса ртути состава $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Отметить все наблюдения и составить молекулярные и ионные уравнения реакций.

Опыт 8.

К 1-2 мл 1н раствора дихлорида кобальта добавить концентрированную соляную кислоту до полного изменения окраски исходного раствора, обусловленной образованием комплексной кислоты кобальта состава $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$. Написать молекулярное уравнение реакции перехода исходного аквакомплекса кобальта состава $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ в комплексную кислоту $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$. Отметить все наблюдения в ходе выполнения опыта. Опыт необходимо выполнять в вытяжном шкафу.

Опыт 9.

К 2-3 мл 1н раствора дихлорида меди осторожно добавить концентрированной соляной кислоты до полного изменения окраски вследствие образования комплексной кислоты меди состава $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$. Составить молекулярное уравнение реакции перехода исходного аквакомплекса меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ в комплексную кислоту состава $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$.

Опыт 10.

К 2-3 мл 0,5н раствора тринитрата висмута добавить по каплям 2н раствор йодида калия KI до выпадения осадка трийодида висмута BiI_3 , затем постепенно приливать избыток раствора йодида калия до полного растворения осадка йодида висмута с образованием комплексного соединения висмута состава $\text{K}[\text{BiI}_4]$. Отметить все наблюдения и составить молекулярные и ионные уравнения реакций.

Опыт 11.

К 1-2 мл разбавленного раствора хлорида железа (+3) FeCl_3 прибавить равный объём раствора жёлтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдать образование синего осадка берлинской лазури состава $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Данная реакция является качественной реакцией открытия ионов трёхвалентного железа. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Опыт 12.

К 1-2 мл разбавленного раствора сульфата двухвалентного железа FeSO_4 прилить равный объём красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдать образование синего осадка турнбулевой сини состава $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. данная реакция является качественной реакцией открытия ионов двухвалентного железа. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Оценка устойчивости и разрушение комплексных ионов

Опыт 13.

Получить аммиакат кадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ взаимодействием 2-3 мл 1н раствора CdSO_4 с равным объёмом 25%-ного раствора NH_4OH . Полученный раствор разлить в три пробирки: в одну добавить 1-2мл 2н раствора KOH , в другую-1-2 мл насыщенного раствора сульфида аммония, в третью-2н раствора соляной кислоты. Отметить все происходящие изменения, написать молекулярные уравнения реакций. На основе результатов проведённых опытов сделайте вывод о прочности комплексного катиона $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Написать уравнения реакций диссоциации комплексной соли кадмия и его

комплексного иона.

Опыт 14.

В одну пробирку налить 2-3 мл раствора трихлорида железа, а в другую-такой же объём гексацианоферрата (3+) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. В обе пробирки добавить по несколько капель раствора роданида калия $KCNS$. В какой из пробирок наблюдается изменение окраски вследствие образования комплексного соединения состава $K [Fe(CNS)_4]$? Сделать вывод об устойчивости комплексных ионов $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. Составить в молекулярной и ионной форме уравнения реакций.

Опыт 15.

К 1-2 мл разбавленного раствора нитрата серебра $AgNO_3$ прилить 2-3 мл раствора HCl и наблюдать образование осадка $AgCl$. Осадок взболтать и разделить на две пробирки, одну оставить для сравнения, в другую-прибавить 25%-ный раствор аммиака NH_4OH до полного растворения осадка вследствие образования аммиачного комплекса серебра $[Ag(NH_3)_2]Cl$. В пробирку с этим комплексом прибавить раствор HNO_3 (1:1) до появления осадка $AgCl$ и сравнить его с осадком в исходной пробирке. В присутствии HNO_3 происходит смещение равновесия диссоциации аммиачного комплекса серебра. В растворе появляются свободные ионы Ag^+ и Cl^- , произведение концентрации которых становится больше произведения растворимости $ПР_{AgCl}$, что приводит к выпадению осадка $AgCl$ в растворе. Написать уравнения всех реакций в растворе.

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Вариант	№№ задач
1.	1(а), 4(а), 11(а), 24
2.	1(б), 4(б), 11(б), 25(а)
3.	1(в), 4(в), 11(в), 25(б)
4.	1(г), 5(а), 11(г), 26(а)
5.	1(д), 5(б), 12, 26(б)
6.	1(е), 5(в), 13, 27(а)
7.	1(ж), 5(г), 14, 27(б)
8.	1(з), 6(а), 15, 27(в)
9.	1(и), 6(б), 16(а), 27(г)
10.	1(к), 6(в), 16(б), 27(л)
11.	2(а), 6(г), 16(в), 27(е)
12.	2(б), 6(д), 16(г), 28(а)
13.	2(в), 6(е), 16(д), 28(б)
14.	2(г), 6(ж), 16(е), 28(в)
15.	2(д), 6(з), 16(ж), 28(г)
16.	2(е), 7(а), 16(з), 28(д)
17.	2(ж), 7(б), 16(и), 29(а)
18.	2(з), 7(в), 16(к), 29(б)
19.	2(и), 7(г), 16(л), 29(в)
20.	2(к), 7(д), 16(м), 29(г)
21.	3(а), 7(е), 16(н), 29(д)
22.	3(б), 7(ж), 16(о), 29(е)
23.	3(в), 7(з), 16(п), 30
24.	3(г), 7(и), 17, 31
25.	3(д), 7(к), 18, 22
26.	3(е), 8, 19, 21
27.	3(ж), 9, 20, 7(а)
28.	3(з), 10(а), 21, 16(а)
29.	3(и), 10(б), 22, 16(б)
30.	3(к), 5(а), 23, 32