

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра общей и неорганической химии

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Программа, методические указания и контрольные задания
для студентов 2-го курса химико-технологических
специальностей заочной формы обучения**

Минск 2010

УДК 54-386(075.4)
ББК 24.12я73
Х46

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители:

В. А. Ашуйко, Л. Н. Новикова, С. Е. Орехова

Рецензент

кандидат химических наук,
доцент кафедры аналитической химии

Е. В. Радион

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2010 год. Поз. 145.

Для студентов 2-го курса химико-технологических специальностей заочной формы обучения.

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Методические указания предназначены для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения. Студенты в течение одного семестра должны самостоятельно изучить дисциплину «Химия комплексных соединений», предусмотренную учебными планами соответствующих специальностей. Целью данных указаний является:

1) оказание помощи студентам в освоении дисциплины «Химия комплексных соединений», для чего в методических указаниях представлен краткий обзор теоретического материала, изложены формулировки ее основных понятий;

2) приобретение студентами навыков выполнения упражнений и решения задач (с использованием приведенных в издании примеров выполнения заданий и решения типовых задач);

3) осуществление контроля самостоятельной подготовки к зачету по дисциплине «Химия комплексных соединений».

Контрольные задания, вопросы и задачи, содержащиеся в указаниях, полностью охватывают программу дисциплины «Химия комплексных соединений» и определяют объем требований, предъявляемых к студенту при сдаче зачета.

Для успешного усвоения материала и выполнения контрольной работы студенту заочной формы обучения необходимо основательно разобраться в основных положениях дисциплины, не ограничиваясь объемом теоретического материала, изложенного в данных методических указаниях. Ему следует дополнительно использовать рекомендуемые учебники и конспект лекций.

При решении задач нужно обратиться к примерам решения типовых задач с комментариями авторов в методических указаниях или, в случае возникновения затруднений, проконсультироваться с преподавателем.

ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ «ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

Основные понятия и определения, номенклатура комплексных соединений

Комплексные соединения. Комплексообразователь. Лиганды, их классификация и дентатность. Координационное число атома(иона)-комплексообразователя. Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения. Донорные атомы. Дентатность и амбидентатность. Топичность. Координационный полиэдр. Номенклатура комплексных соединений.

Типы комплексных соединений

Типы комплексных соединений. Внутренние комплексные соединения. Комплексоны металлов. Комплексы с макроциклическими лигандами.

Классификация и изомерия комплексных соединений

Классификация комплексов по типу координируемых лигандов. Аммиакаты. Аквакомплексы и гидроксокомплексы. Ацидокомплексы. Анионгалогенаты и катионгалогенаты. Гидридные комплексы. Карбонилы металлов. Особые группы комплексных соединений: комплексы с ненасыщенными молекулами (π -комплексы), циклические комплексные соединения (хелаты), многоядерные комплексные соединения. Кластеры.

Изомерия комплексных соединений: геометрическая, оптическая, гидратная, связевая, ионизационная. Трансформационная изомерия. Координационная изомерия и полимерия. Конформационная изомерия.

Комплексные соединения с координационными числами от 2 до 10 и выше.

Химическая связь в комплексных соединениях

Химическая связь в комплексных соединениях, электростатические представления. Теория валентных связей. Концепция отталкивания электронных пар валентной оболочки. Теория кристаллического поля. Метод молекулярных орбиталей. Молекулы с дефицитом электронов.

Хелатный эффект. Хелатные соединения. Изомерия хелатных комплексов.

Растворы комплексных соединений

Равновесие в растворах комплексных соединений. Первичная и вторичная диссоциация. Константы нестойкости и устойчивости комплексных ионов. Кислотно-основные свойства комплексных соединений. Факторы, влияющие на их кислотные свойства. Кислотно-основные равновесия в растворах гидратокомплексов. Полимеризация гидроксокомплексов. Основность комплексов.

Химические свойства комплексных соединений

Механизмы реакций координационных соединений. Реакционная способность координированных лигандов комплексных соединений. Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений. Типы окислительно-восстановительных превращений комплексных соединений. Влияние процессов комплексообразования на величину электродных потенциалов в растворах электролитов.

Применение

Применение комплексных соединений. Аналитическая и органическая химия. Катализ. Красители. Пигменты.

1. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Комплексные соединения – устойчивые соединения высшего порядка, которые в водном растворе либо вообще не распадаются на составные части, либо распадаются в самой незначительной степени.

Комплексное соединение состоит из центрального атома (иона) – **комплексообразователя**, связанного с ионами или нейтральными молекулами – **лигандами**.

Комплексообразователь и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения, которую при записи формул заключают в квадратные скобки. Ионы, компенсирующие заряд внутренней сферы, составляют **внешнюю координационную сферу**. Например, комплексное соединение $K[AuCl_4]$ включает в себя:

K^+ – ион внешней сферы;

$[AuCl_4]^-$ – внутренняя сфера;

Au^{3+} – атом-комплексообразователь (ион-комплексообразователь);

Cl^- – лиганд;

4 – координационное число (КЧ).

Комплексные ионы (катионы и анионы) и нейтральные молекулы в дальнейшем будем именовать **комплексами**.

Комплексообразователями могут быть как нейтральные, так и заряженные частицы (ионы). Чаще всего это катионы металлов, иногда *p*-элементы. Комплексообразователи являются акцепторами донорных пар лигандов.

Роль **лигандов** в комплексных соединениях выполняют как нейтральные, так и заряженные частицы. К наиболее распространенным относятся молекулы органических соединений и их ионы, H_2O , NH_3 , CO , CN^- , OH^- , F^- , Cl^- и др.

Между комплексообразователем и лигандами, как правило, осуществляется связь по донорно-акцепторному механизму (координационная связь).

Рассмотрим образование комплексного иона на примере $[Be(OH)_4]^{2-}$.

Электронное строение иона Be^{2+} следующее:



В комплексе ион Be^{2+} образует четыре σ -связи с ионами OH^- (L) по донорно-акцепторному механизму, в которых участвуют одна *2s*- и три *2p*-орбитали:



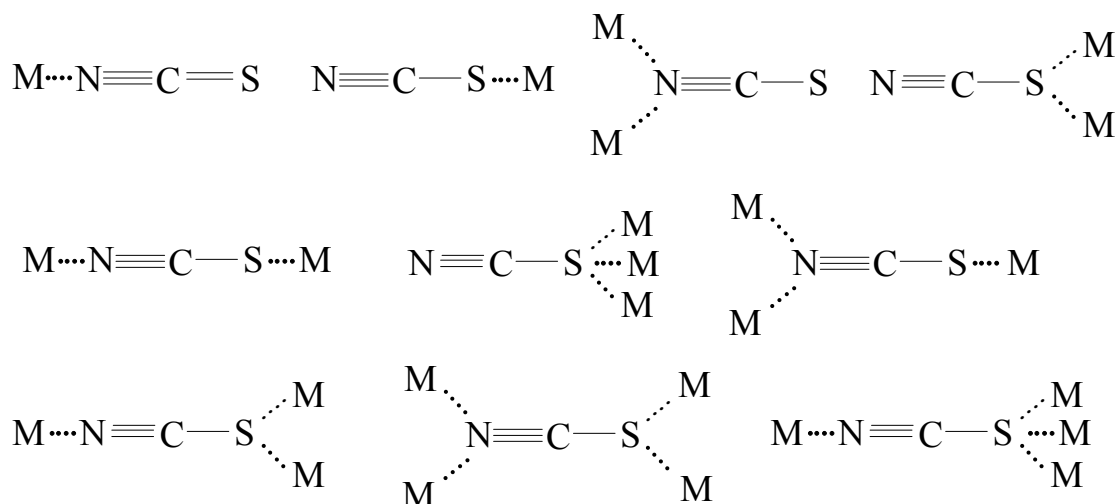
Для характеристики лигандов и комплексов с таким типом связи в химии комплексных соединений используют понятия: *донорные атомы*, *дентатность*, *амбидентатность*, *топичность*, *координационное число*, *координационный полиэдр*.

Многоатомные лиганды образуют связи с центральным атомом (ионом), используя атомы, которые донируют электронную пару и называются *донорными атомами*.

Дентатность – число донорных атомов, при помощи которых один лиганд связывается с центральным атомом.

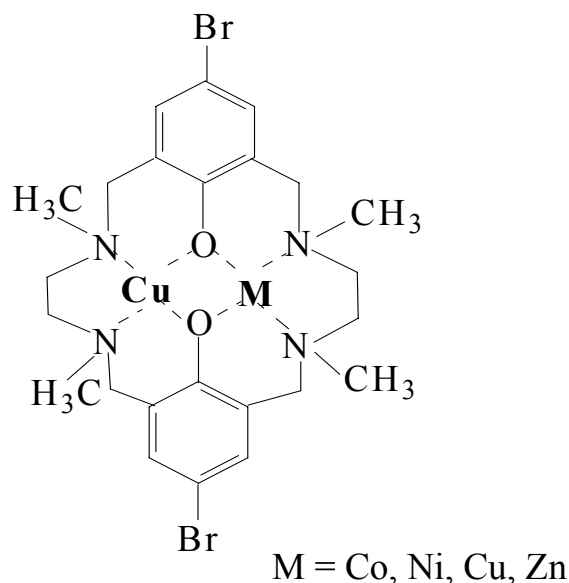
Например, в комплексном соединении $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ NH_3 – монодентатный лиганд, так как в образовании связи участвует один атом азота, входящий в состав аммиака и связанный с центральным атомом. В комплексном соединении $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{2+}$ лиганд $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ связан с центральным атомом с помощью двух донорных атомов азота, поэтому он относится к дидентатным (бидентатным).

Амбидентатность определяет способность лигандов, содержащих два и более донорных атома, присоединиться к центральному атому (иону) разными способами (конкурентная координация). Например:



Амбидентатность характерна для многих хелатообразующих лигандов.

Топичность – количество донорных атомов (групп атомов), которые не могут координироваться одним центром, но способных координироваться разными центрами. Например, в аминокрепительном макроциклическом лиганде шесть донорных атомов не могут координироваться одним центром из-за жесткой пространственной фиксации. Поэтому такой лиганд является дитопным и образует биядерные координационные соединения.



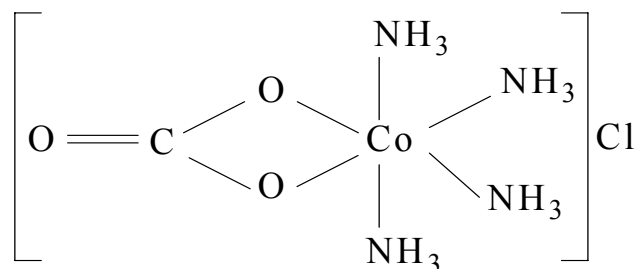
Координационное число – число донорных атомов, через которые лиганды непосредственно связаны с центральным атомом (координационные числа для разных комплексов обычно варьируются от 2 до 12).

Координационное число зависит:

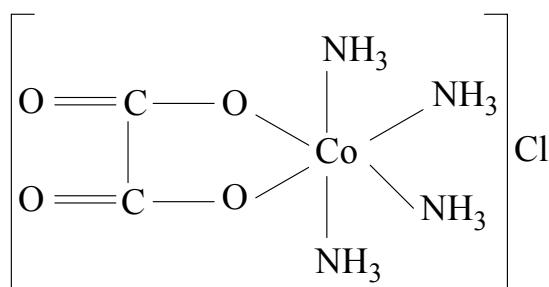
- от природы центрального атома;
- заряда комплексообразователя;
- условий образования комплексов.

Координационное число во многом влияет на форму **координационного полиэдра**. Координационный полиэдр – это геометрическая фигура (многогранник), определяющая пространственное расположение донорных атомов лигандов вокруг центрального атома. Координационному числу комплекса соответствует количество вершин полиэдра.

Если лиганд полиатомный, то он может занять во внутренней сфере комплекса более чем одно координационное место. Например, в комплексном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ карбонат-ион CO_3^{2-} проявляет координационную емкость, равную двум, т. е. является бидентатным:

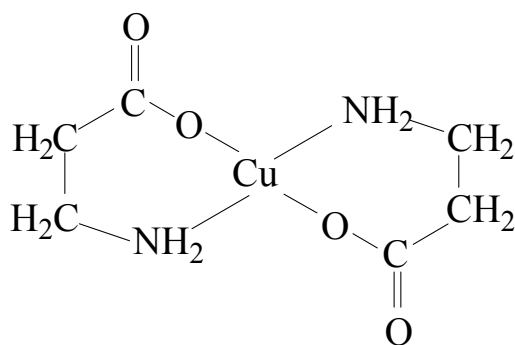


Аналогичная ситуация наблюдается в оксалатном комплексе:

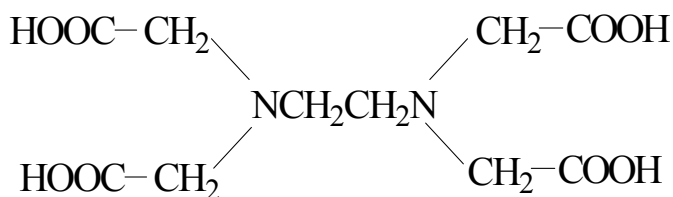


В некоторых случаях бидентатный лиганд входит в состав комплекса как монодентатный.

Полидентатный лиганд может содержать электродонорные функциональные группы различного типа – кислотные и основные. Комплексы, образованные такими лигандами, называют **комплексонами**. Например, координационное соединение меди (II) с гликоколом:



Комплексы, содержащие полидентатные органические лиганды, играют важную роль в химии. Одним из широко известных полидентатных лигандов является этилендиаминтетрауксусная кислота.



В таблице приведены сокращенные обозначения и названия некоторых лигандов.

Сокращенные обозначения и названия распространенных лигандов

Обозначение	Название	Систематическое название
Насас	Ацетилацетон	2,4-Пентадион
Нба	Бензоилацетон	1-Фенил-1,3-бутандион
Неа	Этаноламин	2-Аминоэтанол

Окончание таблицы

Обозначение	Название	Систематическое название
H ₂ dea	Диэтаноламин	2,2'-Иминодиэтанол
cod	Циклооктадиен	1,5-Циклооктадиен
cp	Циклопентадиенил	Циклопентадиенил
py	Пиридин	Пиридин
bpy	Бипиридин	2,2'-бипиридин
pip	Пиперидин	Пиперидин
qui	Хинолин	Бензол[b]пиридин
en	Этилендиамин	1,2-Этандиамин
pn	Пропилендиамин	1,2-Пропандиамин
an	Ацетонитрил	—
dms	Диметилсульфоксид	Сульфинилдиметан
dms	Диметилсульфид	—
tmpr	Триметилфосфат	—
ur	Мочевина	—
tu	Тиомочевина	—
dmf	Диметилформаид	—
Ac	Ацетил	—
Bu	Бутил	—
Bzl	Бензил	—
cy	Циклогексил	—
Ph	Фенил	—
Et	Этил	—

2. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Номенклатуру комплексных соединений разрабатывает организация «Международный союз теоретической и прикладной химии» (IUPAC). Согласно рекомендованной номенклатуре, формулу комплекса записывают в квадратных скобках и первым ставят символ комплексообразователя. Затем пишут формулы анионных лигандов в алфавитном порядке, а за ними, также в алфавитном порядке, формулы катионных и нейтральных лигандов. В конце указывают мостиковые лиганды (если они есть) в порядке возрастания мостиковой емкости (количества соединенных через лиганд центральных атомов).

Мостиковые лиганды обозначаются греческой буквой μ_n , где $n = 3, 4, \dots$ показывает количество соединенных центральных атомов, если их больше чем два.

При составлении названия координационного соединения в записанной формуле сначала выделяют внутреннюю и внешнюю координационные сферы. Комплекс заключают в квадратные скобки, его название определяет центральный атом и лиганды, названия которых приводятся в алфавитном порядке. Перед названием центрального атома в начале перечисляют лиганды анионы, затем нейтральные (молекулярные лиганды). Названия нейтральных и катионных лигандов, как правило, не отличаются от названий соответствующих молекул и катионов и в названии комплексов пишутся в скобках, *за исключением лигандов: аква, аммин, карбонил, нитрозил*, которые пишутся в названии без скобок. В таблице приведены названия лигандов.

Рекомендованные названия анионных и нейтральных лигандов

Формула	Анион	Лиганд	Формула	Анион	Лиганд
F^-	фторид	фторо	NO_2^-	нитрат	нитрато
Cl^-	хлорид	хлоро	NO_2^-	нитрит	нитро
Br^-	бромид	бром	PO_3S^{3-}	тиофосфат	тиофосфато
I^-	иодид	иодо	$S_2O_3^{2-}$	тиосульфат	тиосульфато
CN^-	цианид	циано	$C_2O_4^{2-}$	оксалат	оксалато
SCN^-	тиоцианат	тиоциано	CO_3^{2-}	карбонат	карбонато
OH^-	гидроксид	гидроксо	CO	–	карбонил
O^{2-}	оксид	оксо	H_2O	–	аква
O_2^{2-}	пероксид	пероксо	NH_3	–	аммин
S_2^{2-}	дисульфид	дисульфидо	PH_3	–	фосфин
SO_4^{2-}	сульфат	сульфато	C_6H_6	–	бензол

Число тех или иных лигандов в координационной сфере комплекса указывается префиксами *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д. В случае сложных лигандов или тех, что уже содержат в названии префиксы, применяют префиксы *бис-*, *трис-*, *тетракис-*, *пентакис-* и т. д. Названия нейтральных комплексов пишут в одно слово, например:

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

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Cl}$ – сульфатопентаамминкобальт(III) хлорид;

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

Степень окисления комплексообразователя пишут римскими цифрами в скобках.

Традиционно в названиях катионных и нейтральных комплексов используются русские названия центральных атомов: железо, медь, платина. Однако IUPAC рекомендует использовать латинские названия центральных атомов, например (по рекомендации IUPAC):

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

$[\text{Au}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+$ – дитиокарбамидаурум(I)-ион, или дитиокарбамидзолото(I)-ион.

В названиях анионных комплексов вводится суффикс *-ат*, который добавляется к корню названия центрального атома, например:

$[\text{CuCl}_4]^{2-}$ – тетрахлокоупрат(II)-ион;

$[\text{Cu}\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}\text{Cl}_3]^-$ – трихлоро(карбамид)купрат(II)-ион;

$\text{Na}[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{NO}_2)]$ – натрий бромонитрохлороамминпалладат(II);

$\text{Li}[\text{Ti}(\text{bpy})_3]$ – литий трис(бипиридин)титанат;

$(\text{NH}_4)_2[\text{MoOS}_3]$ – аммоний тритиомолибдат(VI).

Названия комплексных электролитов в соответствии с номенклатурой IUPAC лучше давать в порядке записи формулы – первым называть катион, а затем анион, но можно и наоборот – первоначально называть анион, затем катион, например:

$[\text{Ir}(\text{py})_4(\text{NO}_2)_2][\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ – динитротетрапиридиниридий(III) динитроаргентат(I).

Комплексными могут быть кислоты и основания. В этом случае в названиях кислот вводится слово «кислота», а в название оснований – слово «гидроксид», например:

$\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферратная кислота, или гексацианожелезная кислота;

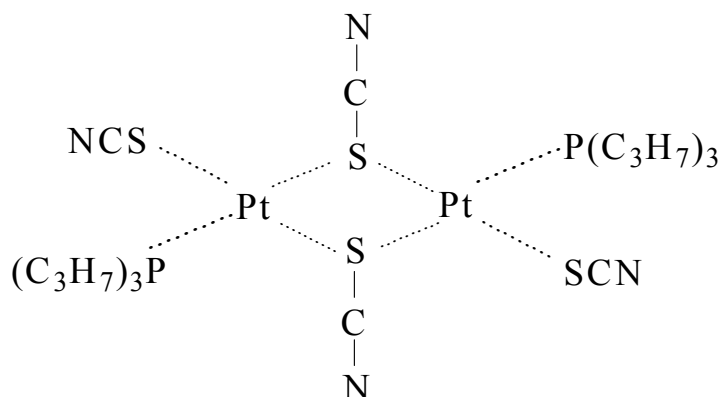
$\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ – тетракис(тримолибдато)фосфатная кислота, или тетракис(тримолибдато)фосфорная кислота;

$[\text{Zn}(\text{py})_4](\text{OH})_2$ – тетрапиридинцинк гидроксид;

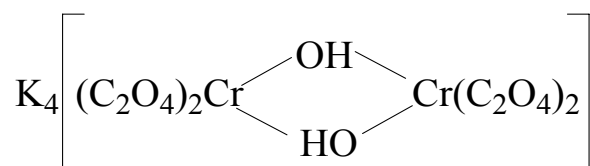
$[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)](\text{OH})_2$ – нитроцианобис(этилендиамин)платина(IV) гидроксид.

В названиях полиядерных комплексов первыми перечисляются мостиковые лиганды в порядке уменьшения мостиковой емкости (после названия мостикового лиганда указывается мостиковый атом), например:

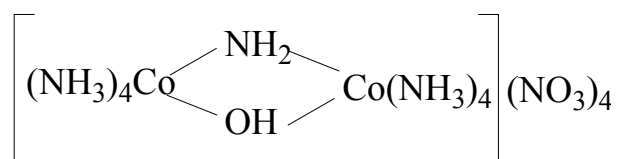
$[\{\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3)_2\}_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-SCN})_2]$ – ди- μ -тиоцианато-S-бис(тиоцианато(трипро-пилфосфин))платина(II):



$\text{K}_4[\{\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ – калий ди- μ -гидроксотетраоксалатохромат(III):



$[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4\}_2(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-OH})](\text{NO}_3)_4$ – μ -амидо- μ -гидроксооктааминкобальт(III) нитрат:



Координационные соединения с лигандами, являющимися ароматическими или ненасыщенными органическими молекулами, содержат в названиях греческую букву η (эта) с надстрочным числовым индексом, определяющим топологическую характеристику связей центрального атома с лигандом. Например:

$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ – бис(η^5 -циклопентадиенил)железо;

$[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ – бис(η^6 -бензол)хром;

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Cl}$ – трикарбонил(η^7 -циклогептатриенилиум)-молибден(I) хлорид.

3. ТИПЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ. КЛАССИФИКАЦИЯ

В классической химии координационных соединений выделены три типа:

1) координационные ацидо- и гидроксо соединения, во внутренней сфере которых содержатся только анионы;

2) молекулярные координационные соединения, во внутренней сфере которых содержатся только лиганды в молекулярной форме;

3) смешанные ацидо-молекулярные координационные соединения.

Основой современной классификации координационных соединений является природа центрального атома и лигандов, характер связи между ними. Эти факторы определяют свойства комплексных соединений.

1. Одноядерные соединения с положительной степенью окисления центрального атома (как правило, характерной для него в солях этого атома).

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

а) комплексы, в которых лиганды, связанные с центральным атомом, являются идентичными, их называют *гомолептическими*. Например: $K_3[AlF_6]$, $Na_3[Cr(NO_2)_6]$;

б) комплексы, в которых лиганды, связанные с центральным атомом, являются разными анионами, их называют *гетеролептическими*. Например: $K_3[Cr(NO_2)_3(CN)_3]$, $Na_2[Be(NO_2)F_3]$.

Гидроксокомплексы – в этих комплексах лигандами являются гидроксид-ионы. Например: $K_3[Al(OH)_6]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$.

Соединения с нейтральными лигандами – в них лигандами являются молекулы аммиака, воды, диметилформамида, фосфинов, алифатических и ароматических аминов и др. Например: $[Cr(CO)_6]$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$.

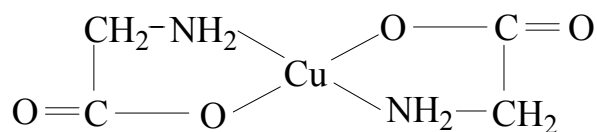
2. Полиядерные соединения, содержащие два и более центральных атома, связанных между собой мостиковыми лигандами. Например: $[\{Co(NH_3)_4\}_2(\mu-NH_2)_2](NO_3)_4$, $K_4[\{Co(C_2O_4)_2\}_2(\mu-OH)_2]$.

3. Циклические соединения – в этих соединениях центральный атом и лиганд образуют цикл, называемый *металлоциклом*.

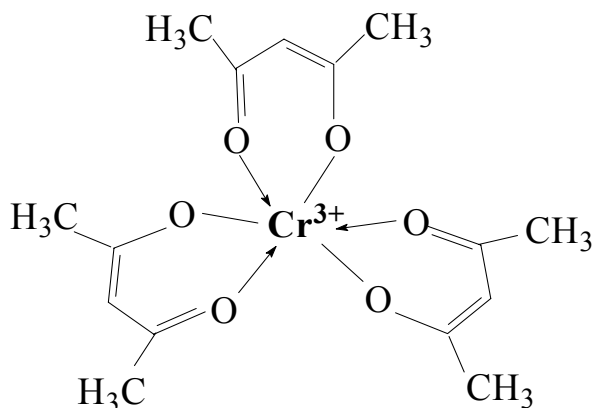
Хелаты – в них металл соединен с донорными атомами лиганда, образуя положительно заряженное циклическое соединение. Например $[Pd(bpy)_2]^{2+}$.

Внутрикомплексные соединения – это нейтральные комплексы, образованные полидентатными лигандами.

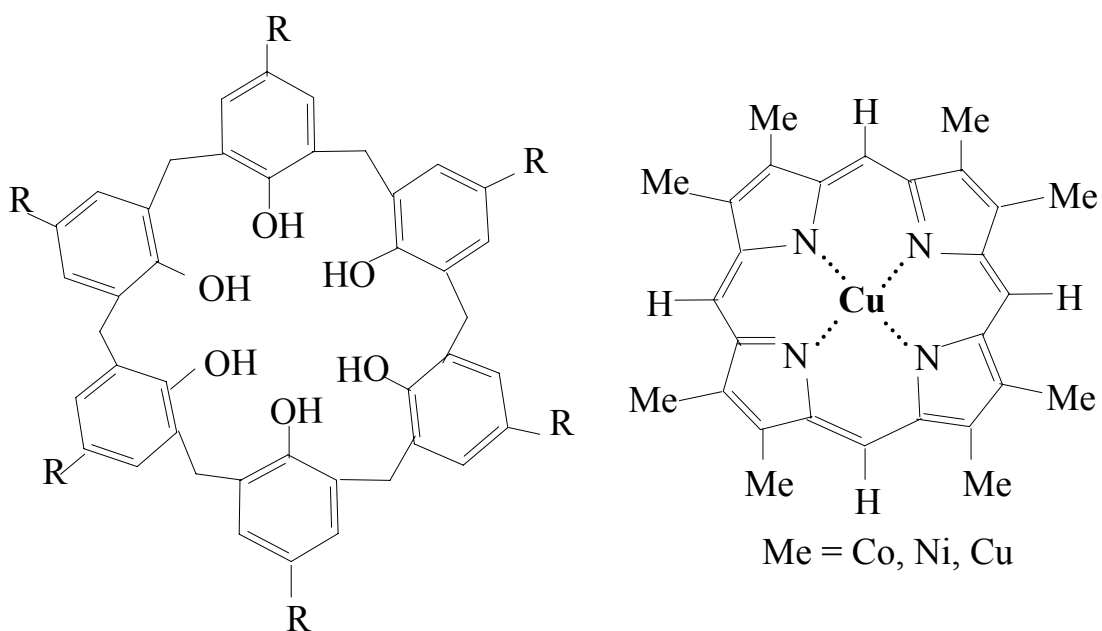
Например: $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$ – комплекс меди (II) с глицином:



$[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHC}(\text{O})\text{CH}_3)_3]$ – комплекс хрома (III) с ацетилацетонатом:

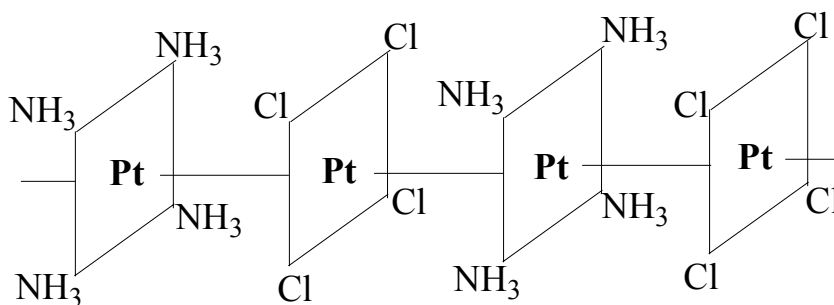


Макроциклические соединения – лигандом является макроцикл. Примером лиганда может служить поданд, а комплекса – комплекс ионов металлов с порфирином:

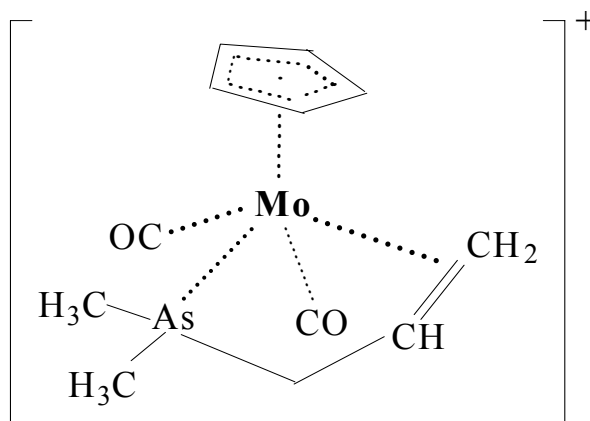


Полимакроциклические соединения – лигандом является полимакроциклический лиганд.

4. **Кластеры** – соединения со связями металл – металл в координационной сфере, например $([\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}[\text{PtCl}_4]^{2-})_n$ и др.



5. **π -Комплексы** – соединения, в которых лигандами являются молекулы алкенов или алкинов (ацетиленовые комплексы распространены реже, чем этиленовые или содержащие ароматические соединения).



К числу π -комплексов, в которых лиганд донирует два электрона, относятся этиленовые и ацетиленовые комплексы Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ и др.

Металлы образуют соединения с низшими олефинами в том случае, когда имеются лиганды π -донорного типа. Например, молекулы CO и C_5H_5 .

Металлы в таких соединениях, как правило, находятся в низшей степени окисления (+1, +2). В эту группу попадают π -комплексы с пятиэлектродонорными и шестиэлектродонорными лигандами: ферроцен – $Fe(C_5H_5)_2$, хромдибензол – $Cr(C_6H_6)_2$ и др.

6. **Соединения с нулевой или отрицательной степенью окисления центрального атома.** Карбонилы – наиболее многочисленная группа (около двухсот соединений) таких комплексов: $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$ и др. Большая часть карбониллов существует в виде кластеров (например $Mn_2(CO)_{10}$). В эту же группу соединений попадают смешанные комплексы: $[Cr(C_6H_6)(CO)_3]$, комплексы типа $Na[Co(CO)_4]$ и др.

7. **Соединения, в которых лигандами являются молекулы H_2 , N_2 и O_2 .** Малочисленная группа комплексных соединений.

8. **Координационные соединения с анионом в роли центра координации.** Например $[Ag_3I](NO_3)_2$.

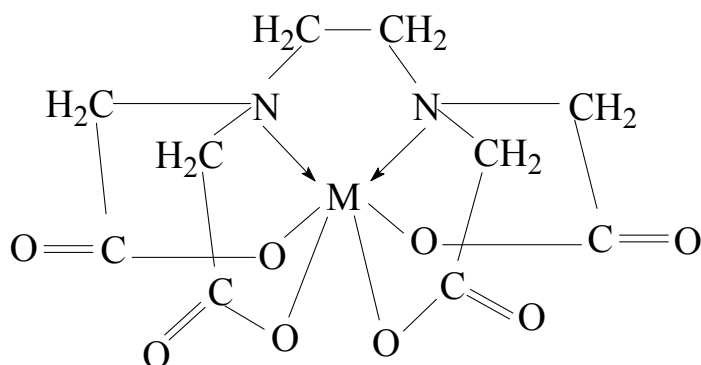
Координационные соединения, сконструированные и синтезированные для создания современных материалов, лекарственных веществ и т. д., очень разнообразны. Они являются предметом изучения супрамолекулярной координационной химии.

В нанотехнологиях структурными элементами являются наночастицы, координационные соединения могут сами иметь размер наночастицы или образовывать лишь функциональный слой на наночастице из какого-либо носителя. Материалами с нано- и макроскопическим контролем структуры могут быть кристаллические координационные соединения и полимеры.

Супрамолекулярные координационные соединения, в которых за основу взяты как способ координирования, так и их разномасштабная пространственная структура, можно разделить на такие группы:

- 1) координационные олигомеры;
- 2) геликаты;
- 3) топологически связанные координационные соединения;
- 4) дендримеры;
- 5) координационные полимеры;
- 6) жидкие кристаллы;
- 7) моно- и полимолекулярные пленки;
- 8) координационные соединения на поверхности твердых тел.

В координационной химии выделена целая группа хелатных соединений – **комплексонаты**. Лиганды в них называются комплексонами и представляют собой сложные органические молекулы, содержащие несколько функциональных групп с донорными атомами. Классический пример комплексона – ЭДТА (натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). Пример комплексоната с пятью хелатными циклами:



При синтезе комплексонатов следует руководствоваться *правилом циклов Чугаева*: **комплексные соединения, в которых имеются циклические группировки, при одинаковых условиях обычно отличаются большей степенью прочности, чем подобные соединения, не содержащие циклов**. Наиболее устойчивыми в комплексах являются циклы из пяти и шести членов.

4. ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Изомерами называют химические соединения одного и того же состава, но отличающиеся строением и свойствами.

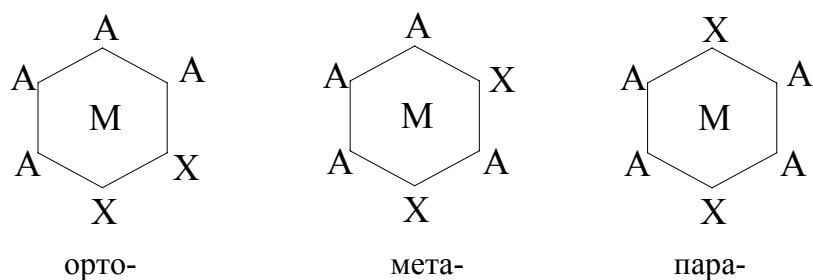
В химии комплексных соединений выделяют *следующие типы изомерии*:

- 1) геометрическая изомерия;
- 2) оптическая изомерия;
- 3) гидратная (сольватная) изомерия;
- 4) координационная изомерия и полимерия;
- 5) связевая изомерия;
- 6) ионизационная изомерия;
- 7) трансформационная изомерия;
- 8) конформационная изомерия;
- 9) формальная изомерия;
- 10) валентная изомерия;
- 11) аллогональная изомерия

Геометрическая изомерия является следствием различного расположения лигандов в координационном полиэдре. При наличии в составе комплекса разных лигандов их геометрическая конфигурация может претерпевать сильное искажение.

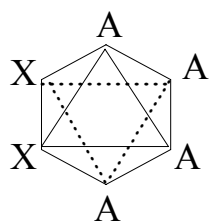
Для комплексных соединений с координационным числом 6 возможны варианты строения: плоский шестиугольник и октаэдр.

В случае плоского шестиугольника типа MA_4X_2 существуют три типа геометрических изомеров:

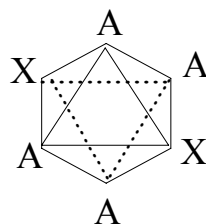


Для октаэдрического комплекса состава MA_4X_2 возможно существование лишь двух типов изомеров: цис- и транс-. Например: $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ – цис-кобальт(III)динитротетрааммин хлорид (ярко-желтый), транс-кобальт(III)динитротетрааммин хлорид (оранжевый).

Лиганды: А – NH_3 , Х – NO_2 . Их взаимное расположение приведено ниже:



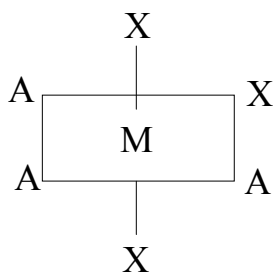
цис-изомер



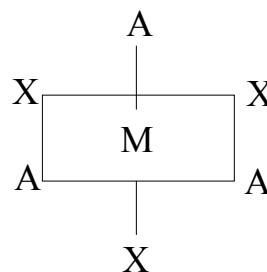
транс-изомер

Октаэдрические комплексы состава MA_3X_3 могут иметь два изомера, например: $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ – мер-платина(IV)трихлоротриаммин хлорид (зеленовато-желтый) (meridional – меридиональный (реберный)), фас-платина(IV)трихлоротриаммин хлорид (бледно-желтый) (facial – лицевой (граневый)).

Лиганды: А – NH_3 , X – Cl. Их взаимное расположение приведено ниже:



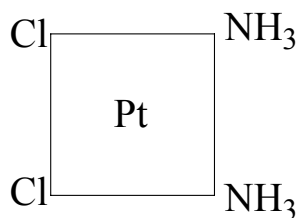
Меридиональный (meridional),
или реберный



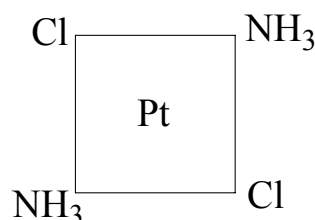
Лицевой (facial),
или граневый

Октаэдрические комплексы состава MA_2X_4 имеют такие же изомеры, что и комплексы состава MA_4X_2 . У комплексов состава MAX_5 нет изомеров.

Комплексы с координационным числом 4 состава MA_2X_2 имеют либо квадратное, либо тетраэдрическое строение. У тетраэдрических комплексов нет изомеров, в отличие от квадратных. Так, плоскоквадратный комплекс MA_2X_2 может существовать в виде цис- и транс-изомеров, которые будут отличаться по цвету, растворимости, отношению к химическим реагентам и т. д. Следует помнить, что цис-изомеры более полярны, чем транс-изомеры.



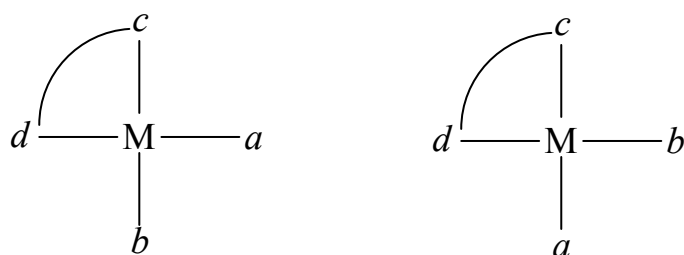
цис-изомер



транс-изомер

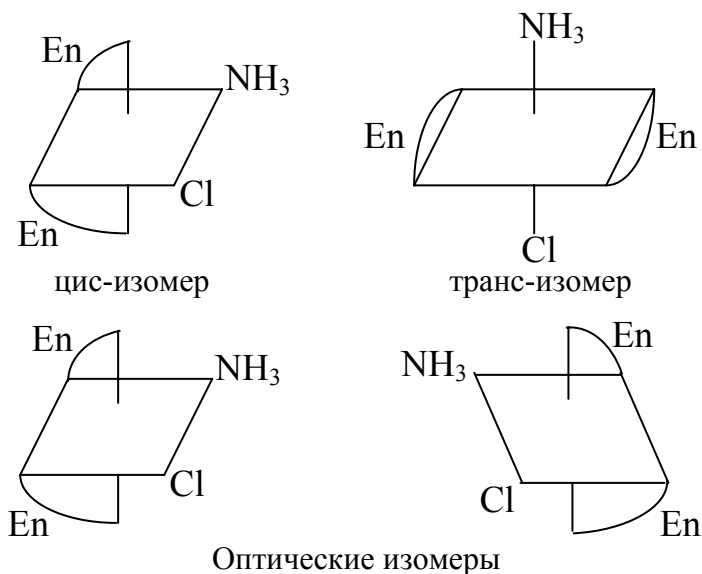
Примером квадратного комплекса может служить $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, однако квадратные комплексы могут образовывать ионы Pd^{2+} , Au^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{3+} , Ag^{3+} . Тетраэдрические комплексы образуют ионы Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} и др. Устойчивость комплексов зависит от природы лигандов и даже растворителя. Иногда квадратный и тетраэдрический комплексы одинакового состава находятся в таутомерном равновесии.

Комплексы состава $\text{MA}_2\text{X}_2(\text{Y}-\text{Y})$ с координационным числом 4, при наличии в них бидентатного симметричного лиганда (Y-Y) (например $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), как квадратные, так и тетраэдрические, не имеют изомеров. При наличии бидентатного несимметричного лиганда (Y-Z) (например $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$) появляется возможность существования двух изомеров:

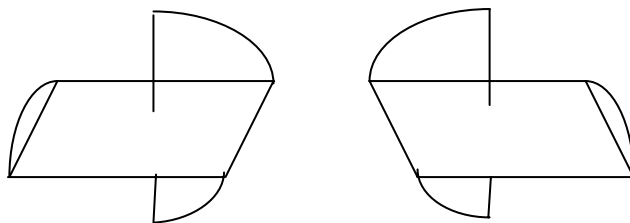


Оптическая изомерия как вид зеркальной изомерии для тетраэдрических комплексов с четырьмя разными монодентатными лигандами не известна, так как подобные комплексы не получены. Однако существуют комплексы в виде оптических изомеров, содержащие бидентатные лиганды.

Например, ион $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$ – хлороамминбис(этилендиамин)кобальт(III) – может давать цис-, транс-изомеры, но *оптическая изомерия* возможна только для цис-изомера.



В настоящее время получено большое число оптически деятельных комплексных соединений октаэдрического типа. Как правило, эти соединения содержат циклические лиганды. Наиболее известны соединения с тремя циклическими лигандами типа:



Гидратная (сольватная) изомерия определяется существованием изомеров, в которых молекулы воды (молекулы другого растворителя) входят как во внутреннюю координационную сферу, так и во внешнюю. Классическим примером гидратной изомерии являются комплексы состава $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые отличаются по цвету и электропроводности:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хром(III)гексааква хлорид (розовый),

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – хром(III)хлоропентааква хлорид моногидрат (синий).

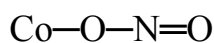
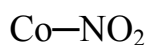
Примером сольватной изомерии могут служить изомеры $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{py}$ и $[\text{Pt}(\text{py})_4\text{Cl}_2] \cdot \text{Cl}_2$ (при использовании пиридина в качестве растворителя (сольвента)).

Координационная изомерия и полимерия определяется существованием катионно-анионных комплексов, в которых центральные атомы могут обмениваться лигандами без изменения общего состава. Например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ или $[\text{Pt}^{+4}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Pt}^{+2}\text{Cl}_4]$ и $[\text{Pt}^{+2}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{+4}\text{Cl}_6]$.

Координационные соединения существующие как в виде простейшей формы, так и в виде димеров, тримеров и т. д. – их определяют как координационную полимерию. Например: $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]\}_n$ ($n = 1$) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ($n = 2$); $\{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\}_n$ ($n = 1$) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, или $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ($n = 2$).

Связевая изомерия проявляется в координационных соединениях в тех случаях, когда лиганд может координироваться вокруг центрального атома несколькими способами, оставаясь при этом монодентатным. Связевая изомерия встречается в координационных соединениях с амбидентатными лигандами. Например:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2(\text{нитро})]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}(\text{нитрито})]\text{Cl}_2$



Тиоцианат ион SCN^- координируется к комплексообразователю либо атомом серы (в тиоцианатных комплексах $\text{M-S-C}\equiv\text{N}$), либо атомом азота (в изотиоцианатных комплексах M-N=C=S).

Ионизационная изомерия характерна только для комплексов катионного типа. Изомеры координационных соединений различаются ионами, которые могут находиться в одном изомере во внутренней сфере, а во втором – во внешней сфере.

Например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$.

Трансформационная изомерия связана с химическими превращениями лигандов. В таких координационных соединениях состав одинаковый, однако характер лигандов различен.

Например: $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ и $[\text{Pd}\{\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{NH}_2\}_2(\text{SCN})_2]$ или $[\text{PtCl}(\text{CCl}=\text{CCl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (электролит) и $[\text{Pt}(\text{CCl}_2=\text{CCl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$.

Конформационная изомерия встречается в координационных соединениях, содержащих лиганды, которые способны образовывать конформационные состояния (например, как циклогексан образует два конформационных состояния: «кресло» и «ванна»). Конформационные изомеры часто встречаются в хелатных комплексах.

Формальная изомерия: некоторые комплексы можно рассматривать как изомерные, хотя они не связаны между собой генетически и не могут переходить друг в друга.

Например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Валентная изомерия проявляется в существовании координационных соединений одинакового состава, но содержащих ионы металлов в разных степенях окисления.

Например: $\text{Cu}^+[\text{Mo}^{+5}(\text{CN})_6]$ и $\text{Cu}^{+2}[\text{Mo}^{+4}(\text{CN})_6]$.

Аллогональная изомерия определяется существованием комплексов, имеющих при одинаковом составе разное пространственное строение (разный полиэдр).

Например, $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Et})_2\text{Br}_2]$ может существовать как квадратный темно-коричневый и как тетраэдрический темно-зеленый комплекс. Ион $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ существует в растворе в виде квадратной антипризмы, а в твердом состоянии – в форме додекаэдра.

5. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Единой теории, объясняющей образование и строение комплексных соединений, не существует. Наибольшее применение для объяснения химической связи и строения комплексов получили: **метод валентных связей (ВС)**, **теория кристаллического поля (ТКП)** и **метод молекулярных орбиталей (МО)**. Эти методы дополняют друг друга, что позволяет получить наиболее полные и достоверные результаты.

Согласно методу **валентных связей (ВС)**, образование комплексных соединений осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия между комплексообразователем и лигандами. Внешняя координационная сфера удерживается возле внутренней сферы комплексного соединения силами электростатического взаимодействия, а возникающая связь по характеру приближается к ионной связи.

Комплексообразователь (М) имеет свободные орбитали и является акцептором неподеленных электронных пар лигандов – доноров (:L), которыми могут быть как нейтральные молекулы, так и ионы. Образование комплекса можно отразить схемой: $M^{n+} + x(:L) = [M(:L)_x]^{n+}$ или $M^{n+} + x(:L^{m-}) = [M(:L)_x]^{n-xm}$. При этом возникают σ -связи, в которых могут участвовать ns -, np -, nd - и $(n-1)d$ -орбитали комплексообразователя. В этом случае, согласно методу ВС, происходит их гибридизация. Тип гибридизации орбиталей центрального атома при образовании комплексов определяет их геометрическую конфигурацию. В таблице приведены типы гибридных орбиталей и обусловленные ими пространственные конфигурации соединений.

Тип гибридизации орбиталей центрального атома и пространственные конфигурации соединений

Тип молекулы или иона	Тип гибридизации	Конфигурация	Примеры
MX_2	sp	Линейная	$[Ag(CN)_2]^-$
MX_3	sp^2	Треугольная	$[Cu(CN)_3]^{2-}$
MX_4	sp^3	Тетраэдрическая	$[HgI_4]^{2-}$
	dsp^2	Плоскоквадратная	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$
MX_5	sp^3d, dsp^3	Тригональнوبيрамидальная	$[Fe(CO)_5]$
	d^2sp^2	Тетрагональнوبيрамидальная	IF_5
MX_6	sp^3d^2, d^2sp^3	Октаэдрическая	$[Fe(CN)_6]^{4-}$

Рассмотрим строение и геометрическую форму комплексов, в которых комплексообразователь имеет свободные внешние подуровни:

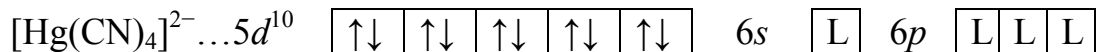
ns, np, nd. К ним, в частности, относятся комплексы элементов II Б группы (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}), а также I Б (Cu^+ , Ag^+ , Au^+).

Например $[Hg(CN)_4]^{2-}$ и $[Al(OH)_6]^{3-}$.

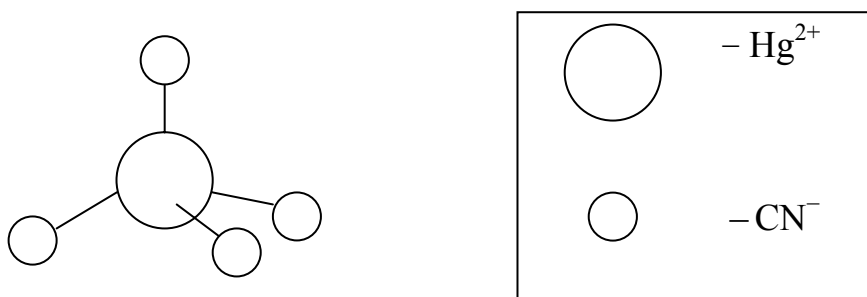
В свободном ионе Hg^{2+} распределение электронов следующее:



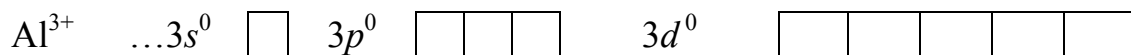
В комплексе ион Hg^{2+} образует четыре σ -связи с ионами CN^- :



Лиганды (L) – ионы CN^- – донируют на $6s$ -орбиталь и три $6p$ -орбитали свои неподеленные электронные пары, что определяет sp^3 -гибридизацию орбиталей Hg^{2+} и тетраэдрическое строение комплексного иона $[Hg(CN)_4]^{2-}$:



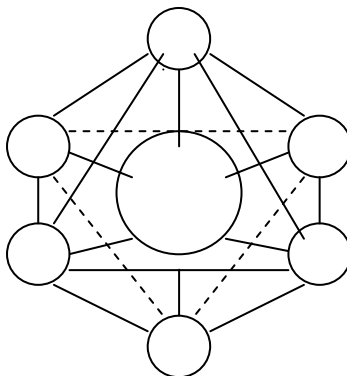
Электронное строение иона Al^{3+} следующее:



В комплексе ион Al^{3+} образует шесть σ -связей с ионами OH^- :



Лиганды (L) – ионы OH^- – донируют на $3s$ -орбиталь, три $3p$ -орбитали и две $3d$ -орбитали свои неподеленные электронные пары, что определяет sp^3d^2 -гибридизацию орбиталей Al^{3+} и октаэдрическое строение комплексного иона $[Al(OH)_6]^{3-}$:



Наряду с σ -связями в комплексах могут возникать и π -связи, что приводит к дополнительному упрочнению комплексов. π -связь образуется, если занятая электронами орбиталь центрального атома перекрывается с вакантной орбиталью лиганда (π -дативная связь).

Для объяснения строения комплексов d -элементов, у которых имеется незавершенный $(n - 1)d$ -подуровень, используют метод ВС, дополненный теорией кристаллического поля. **Теория кристаллического поля** рассматривает взаимодействие комплексообразователя и лигандов как электростатическое. При этом учитывается влияние лигандов на энергетическое состояние электронов d -подуровня комплексообразователя.

В свободном атоме или ионе энергия всех пяти d -орбиталей одинакова, т. е. d -подуровень пятикратно вырожден. Лиганды как точечные отрицательные заряды взаимодействуют с центральным ионом, притягиваясь к его ядру и отталкиваясь от его электронных орбиталей. Такой эффект отталкивания возбуждающе действует на d -орбитали комплексообразователя, изменяя их энергию. Ближайшие к лигандам орбитали испытывают большее отталкивание и, соответственно, более сильное возбуждение, их энергия повышается. Удаленные орбитали испытывают меньшее отталкивание и поэтому им соответствует меньшее значение энергии. Таким образом, под действием электростатического или кристаллического поля лигандов ранее единый, пятикратно вырожденный энергетический уровень d -орбиталей расщепляется на два различных энергетических уровня.

Рассмотрим расщепление d -подуровня комплексообразователя в октаэдрическом и тетраэдрическом расположении (поле) лигандов. В октаэдрических комплексах ($KЧ = 6$) большее отталкивающее действие со стороны лигандов испытывают $d_{x^2 - y^2}$ - и d_{z^2} -орбитали, расположенные по осям координат и непосредственно направленные на лиганды в углах октаэдра (рис. 5.1).

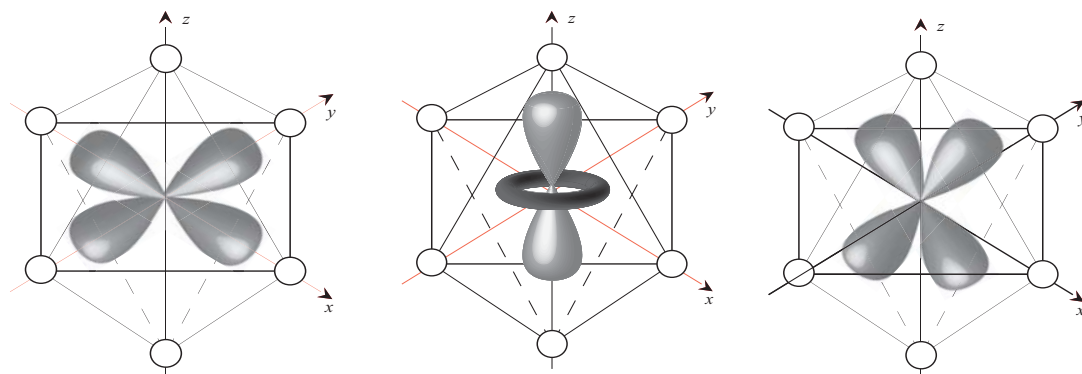
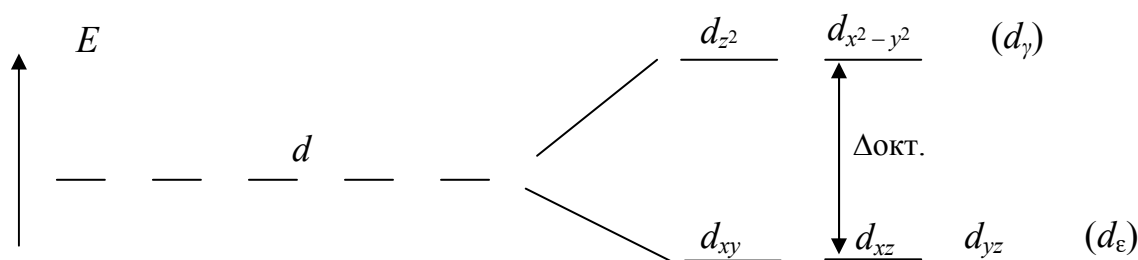


Рис. 5.1. Орбитали $d_{x^2 - y^2}$; d_{z^2} ; d_{xz} в октаэдрическом поле лигандов

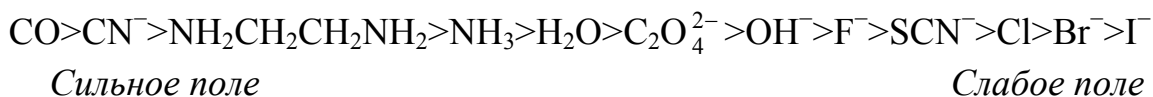
Электроны, занимающие эти орбитали (их обозначают d_γ), имеют большую энергию. Орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , наоборот, направлены в пространстве между лигандами, что снижает отталкивающее воздействие лигандов. Электроны, находящиеся на этих орбиталях (их обозначают d_ϵ), обладают меньшей энергией. В результате расщепления энергия $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбиталей становится выше, а d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} -орбиталей – ниже по сравнению с тем вырожденным состоянием, которое они имели бы в сферическом поле лигандов.

Расщепление d -подуровня в октаэдрическом поле лигандов:



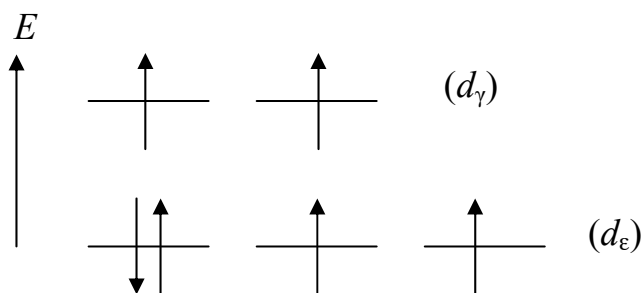
Энергетическая разность d_γ - и d_ϵ -уровней называется энергией расщепления и обозначается Δ ($\Delta_{\text{окт}}$ указывает на характер поля лигандов).

Значение Δ тем больше, чем сильнее поле, создаваемое лигандами. Лиганды по силе создаваемого ими поля располагаются в так называемый **спектрохимический ряд лигандов**:

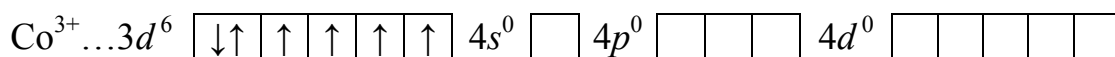


Как известно, электроны располагаются на орбиталях в соответствии с правилом Хунда – по одному электрону на каждую орбиталь. Это объясняется тем, что электроны, находящиеся на одной орбитали, отталкиваются, и при наличии свободной орбитали, *одинаковой по энергии, ее занимает один электрон*. При распределении электронов по d -орбиталям комплексобразователя в соответствующем поле лигандов необходимо учитывать соотношение величин энергии расщепления (Δ) и энергии расталкивания электронов, находящихся на одной орбитали.

В комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (F^- – лиганд слабого поля) энергия межэлектронного отталкивания (251 кДж/моль) оказывается больше, чем энергия расщепления ($\Delta_{\text{окт}} = 155$ кДж/моль) d -орбиталей Co^{3+} ($\dots 3d^6 4s^0 4p^0$), поэтому d -электроны располагаются на пяти d -орбиталях (на одной – пара электронов, на остальных – по одному).



Связи с неподеленными парами ионов F^- будут образовывать одна $4s$ -, три $4p$ - и две $4d$ -орбитали (внешнего слоя):



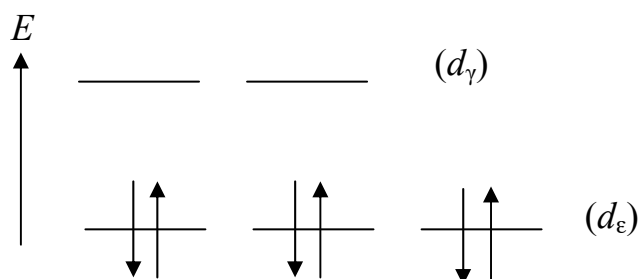
В комплексе $[CoF_6]^{3-}$ лиганды F^- будут образовывать шесть σ -связей с ионом Co^{3+} :



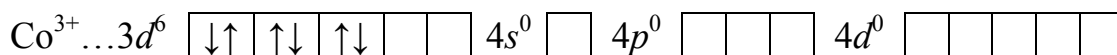
Тип гибридизации – sp^3d^2 .

Комплекс $[CoF_6]^{3-}$ будет *высокоспиновым* и *внешнеорбитальным*.

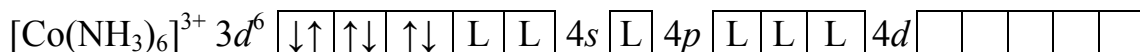
При больших значениях $\Delta_{окт}$ (лиганды сильного поля) энергия расщепления превышает энергию межэлектронного расталкивания, поэтому сначала полностью заполняются более низкие по энергии d_ϵ -орбитали, образуя низкоспиновые комплексы. В комплексе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ для иона $Co^{3+} (\dots 3d^6 4s^0 4p^0)$ энергия расщепления в октаэдрическом поле молекул NH_3 (лиганд сильного поля) составляет 275 кДж/моль, что больше энергии расталкивания электронов – 251 кДж/моль. Поэтому d -электроны иона Co^{3+} располагаются на трех более низких по энергии d_ϵ -орбиталях.



Связи с неподеленными парами молекул NH_3 будут образовывать две $3d$ - (внутреннего слоя), одна $4s$ - и три $4p$ -орбитали:



В комплексе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ лиганды молекулы NH_3 образуют шесть σ -связей с ионом Co^{3+} :



Тип гибридизации – d^2sp^3 .

Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ будет *низкоспиновым* и *внутриорбитальным*.

Таким образом, один и тот же комплексообразователь с лигандами сильного и слабого поля может образовывать как низко-, так и высокоспиновые комплексы.

В тетраэдрических комплексах ($\text{КЧ} = 4$) картина расщепления будет обратной по отношению к октаэдрическим комплексам. Орбитали комплексообразователя d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} расположены ближе к лигандам и имеют более высокую энергию, а орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} расположены дальше от лигандов (рис. 5.2) и имеют более низкую энергию.

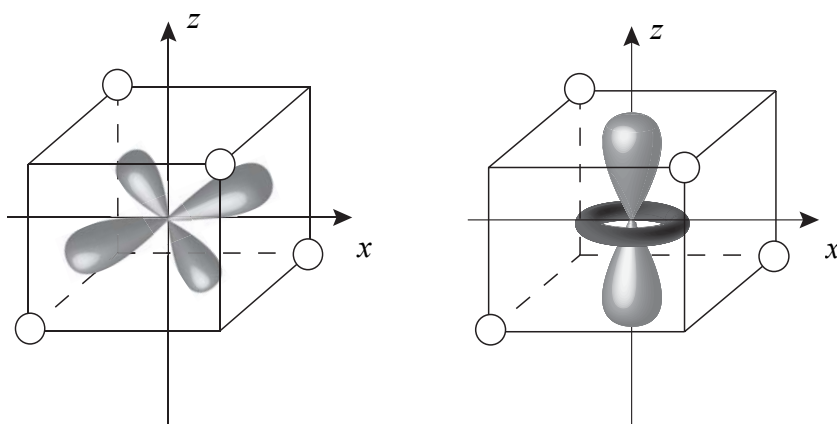
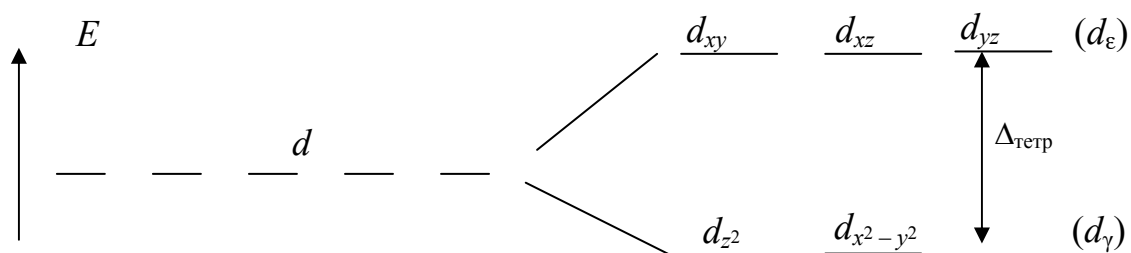


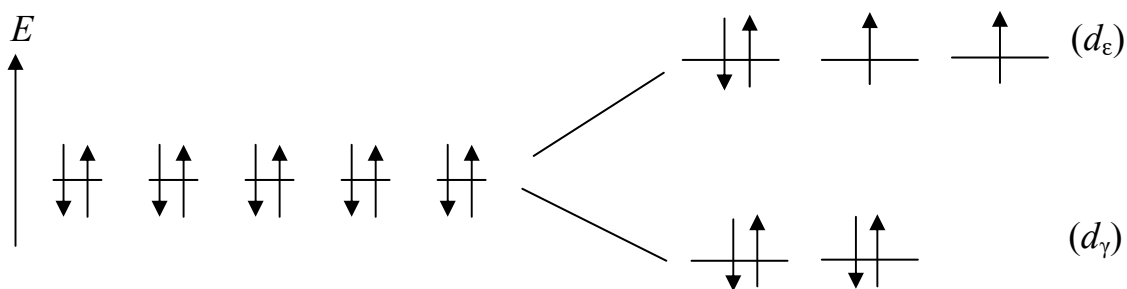
Рис. 5.2. Орбитали d_{xy} и d_{z^2} в тетраэдрическом поле лигандов

Расщепление d -подуровня в тетраэдрическом поле лигандов:

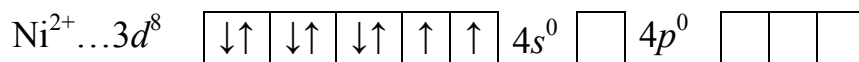


В тетраэдре четыре лиганда создают более слабое силовое поле, чем шесть лигандов в октаэдре, поэтому энергия расщепления тетраэдрическим полем $\Delta_{\text{тетр}}$ всегда меньше, чем октаэдрическим. Расчеты показывают, что $\Delta_{\text{тетр}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{окт}}$.

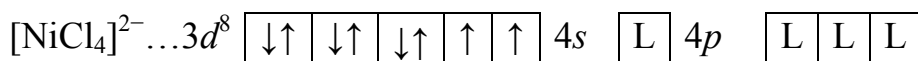
Рассмотрим строение комплексного иона $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. В этом ионе лиганды создают тетраэдрическое поле.



Ион Ni^{2+} имеет следующее электронное строение $\dots 3d^8 4s^0 4p^0$:

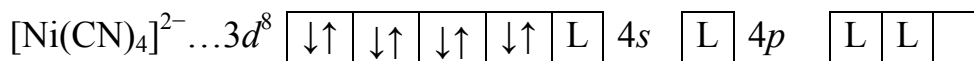


Ион Cl^- – лиганд слабого поля – вызывает незначительное расщепление d -подуровня, значение $\Delta_{\text{тетр}}$ мало. Лиганды образуют четыре σ -связи, их неподеленные пары электронов занимают одну $4s$ - и три $4p$ -орбитали иона Ni^{2+} :



Тип гибридизации – sp^3 . Высокоспиновый комплекс.

Образование комплексов с КЧ = 4, как правило, приводит к тетраэдрической форме, однако лиганды сильного поля могут образовывать плоскоквадратные комплексы, например $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$:



Тип гибридизации – dsp^2 . Низкоспиновый комплекс.

Теория кристаллического поля позволяет объяснять магнитные свойства. По характеру взаимодействия с магнитным полем различают *парамагнитные* и *диамагнитные* вещества. Парамагнитные вещества втягиваются в магнитное поле, диамагнитные выталкиваются им. Различия в магнитных свойствах связаны с электронным строением вещества. Если в молекуле, ионе все электроны спарены (их магнитные моменты взаимно компенсируются и суммарный магнитный момент равен нулю), то такая частица диамагнитна. Парамагнетизм проявляют частицы, имеющие неспаренные электроны, так как суммарный магнитный момент такой частицы не равен нулю, и с увеличением числа неспаренных электронов он возрастает.

Таким образом, комплексные ионы с сильным октаэдрическим полем лигандов, имеющие электронную конфигурацию d^0 , d^6 , d^8 , d^{10} комплексообразователя, будут диамагнитными, так как не будут

содержать неспаренные электроны, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $\text{Co}^{3+}(d^6)$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{Fe}^{2+}(d^6)$.

Если комплексообразователь будет иметь электронную конфигурацию d^0 , d^{10} , то и в слабом октаэдрическом поле лигандов он будет диамагнитным, например: $[\text{ScF}_6]^{3-}$, $\text{Sc}^{3+}(d^{10})$.

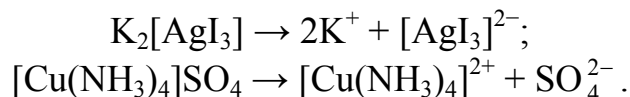
Кроме перечисленных случаев, остальные комплексы будут парамагнитными.

Широкому применению метода молекулярных орбиталей мешают трудности в наглядном изображении результатов ее применения, особенно в приложении к комплексным соединениям.

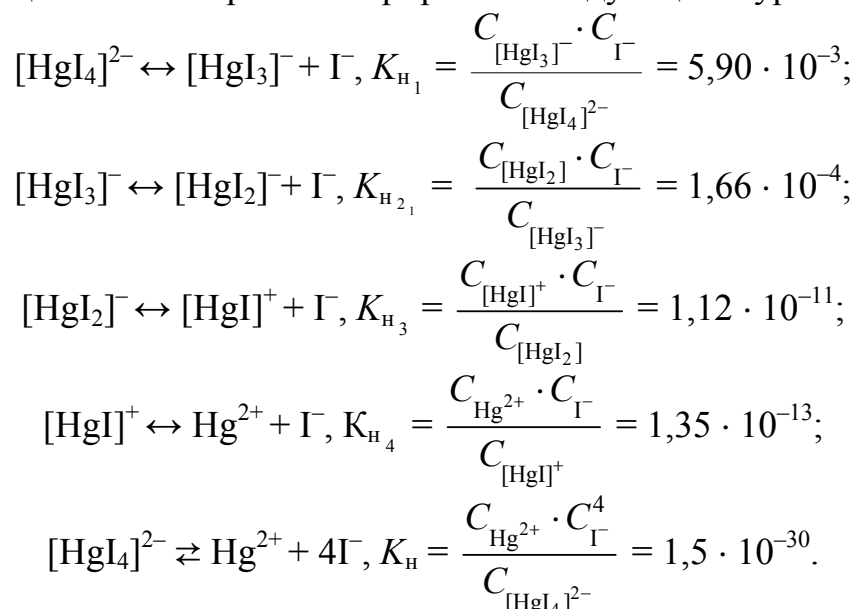
6. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Комплексные соединения используются в виде растворов. В водных растворах комплексные соединения (электролиты) диссоциируют как сильные электролиты на ионы внешней и внутренней сферы, которая протекает в разбавленных растворах практически до конца.

Например:



Комплексные ионы и некоторые комплексные неэлектролиты диссоциируют в растворах как слабые электролиты, т. е. по ступеням и обратимо. Например, для комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ступенчатую диссоциацию можно проиллюстрировать следующими уравнениями:



Эти равновесия количественно характеризуются константами равновесия, которые называются *ступенчатыми константами нестойкости* комплекса. Общая константа нестойкости суммарного процесса диссоциации комплекса равна произведению констант всех ступеней диссоциации.

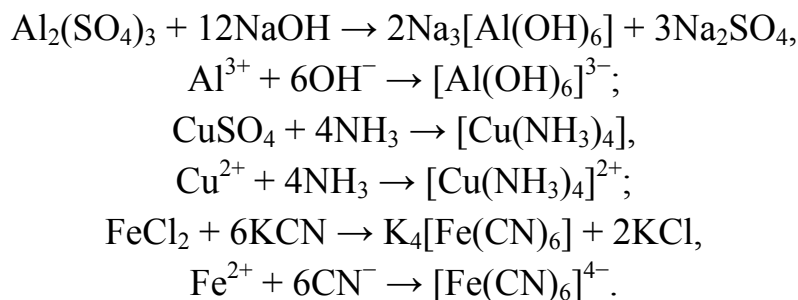
Процессы образования комплексов в растворах можно рассматривать как обратные процессам ступенчатой диссоциации. Суммарный процесс образования комплекса количественно характеризуется константой образования $K_{\text{обр}}$, которая по величине равна $1 / K_{\text{H}}$ и также называется константой устойчивости комплекса $K_{\text{уст}}$ ($K_{\text{уст}} = 1 / K_{\text{H}}$).

Из приведенного выше вытекает: чем меньше константа нестойкости комплекса, тем прочнее комплекс, и наоборот, чем меньше константа устойчивости, тем менее прочным является комплекс.

7. УСЛОВИЯ РАЗРУШЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

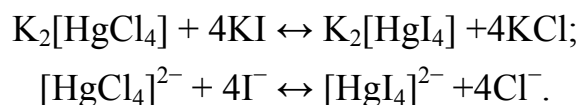
Реакции комплексообразования можно рассматривать как процесс образования устойчивой молекулярной частицы, связь в которой осуществляется по донорно-акцепторному механизму.

Например:



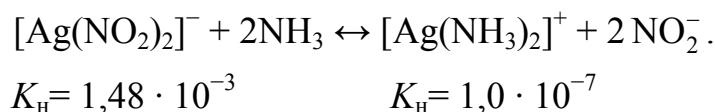
Равновесия, существующие в растворах комплексных электролитов, могут быть нарушены введением нейтральных молекул, если они являются лигандами, или электролита, содержащего одноименные лигандам ионы. Увеличение концентрации лиганда в растворе, содержащем комплексный ион и продукты его ступенчатой диссоциации, вызывает смещение равновесия в сторону исходных веществ. В результате концентрация непродиссоциировавших комплексных ионов увеличивается, а концентрация продуктов его распада, в том числе и ионов комплексообразователя, уменьшается (принцип Ле Шателье). Еще одним из условий смещения равновесий является присутствие в растворе других ионов, которые могут замещать лиганды, входящие в состав исходных соединений, образуя другой, более устойчивый комплекс. В этом случае сопоставление констант нестойкости разных комплексов позволяет определить направление смещения.

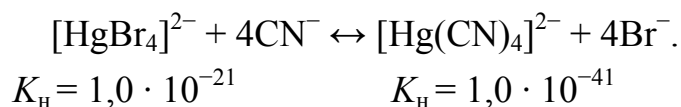
Например:



В приведенной реакции равновесие полностью смещается в сторону образования комплекса $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, так как этот комплекс более устойчив ($K_{\text{H}} = 1,48 \cdot 10^{-30}$), чем хлоридный ($K_{\text{H}} = 6,03 \cdot 10^{-16}$).

Та же закономерность лежит в основе смещения равновесий:

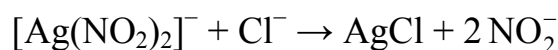




В приведенных примерах образующийся комплекс прочнее исходного.

Смещение равновесий может происходить также при образовании малорастворимых соединений.

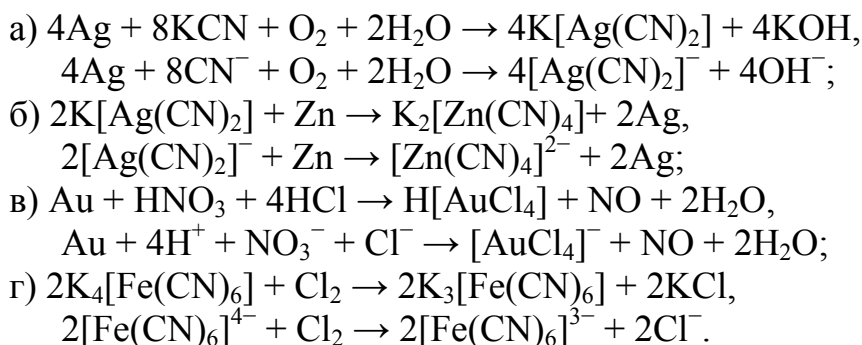
Например, зная константу устойчивости или нестойкости комплекса $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ ($K_{\text{H}} = 1,48 \cdot 10^{-3}$), а также значения ПР малорастворимых галогенидов серебра, можно прийти к выводу, что в растворе, содержащем даже незначительное количество ионов $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$, концентрация ионов Ag^+ будет достаточной для достижения произведения растворимости хлорида серебра ($\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$). Таким образом, при добавлении хлорид-ионов в раствор происходит разрушение комплекса и образование малорастворимого хлорида серебра:



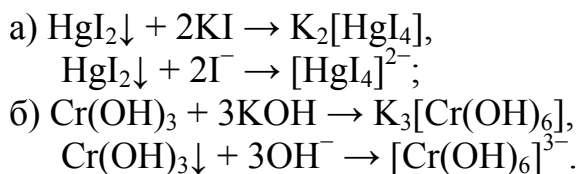
Аммиачный комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ при достаточном избытке аммиака устойчив по отношению к хлорид-ионам, но разрушается при действии бромид-ионов ($\text{ПР}(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$) и иодид-ионов ($\text{ПР}(\text{AgI}) = 8,5 \cdot 10^{-17}$).

Разрушение и образование комплексных соединений происходит также в результате протекания окислительно-восстановительных реакций.

Например:



За счет образования комплексов может происходить растворение малорастворимых солей:

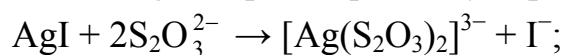


Если в раствор, содержащий осадок малорастворимого электролита, ввести достаточное количество ионов или молекул, способных стать лигандами в устойчивом комплексе, происходит растворение осадка. Например:



$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}, K_{\text{H}} = 1,0 \cdot 10^{-7}.$$

Равновесие процесса смещено вправо, так как избыток аммиака приводит к связыванию ионов серебра в комплексный ион, т. е. происходит растворение осадка. Так, AgBr хорошо растворяется в 25%-ном растворе аммиака, а AgI – в растворе тиосульфата натрия.

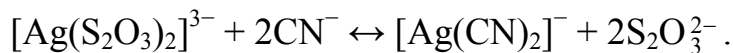


$$\text{ПР}(\text{AgI}) = 8,5 \cdot 10^{-17}, K_{\text{H}} = 3,5 \cdot 10^{-14}.$$

8. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Можно ли разрушить в растворе комплексный ион ди-тиосульфатосеребра (I), если создать избыточную концентрацию цианид-иона?

Решение. Для того чтобы дать ответ на поставленный вопрос, нужно рассмотреть возможность протекания процесса

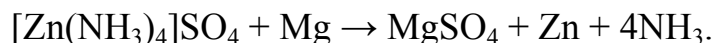


Разрушение комплексного иона возможно, если ионы серебра, образующиеся за счет его диссоциации, будут связаны в более прочный ион. Прочность комплексного иона определяется значением константы нестойкости. Сравним константы нестойкости ионов $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$: $K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 2,5 \cdot 10^{-14}$, $K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 8,0 \cdot 10^{-22}$. Равновесие будет смещено в сторону образования более устойчивого комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, так как его константа нестойкости меньше.

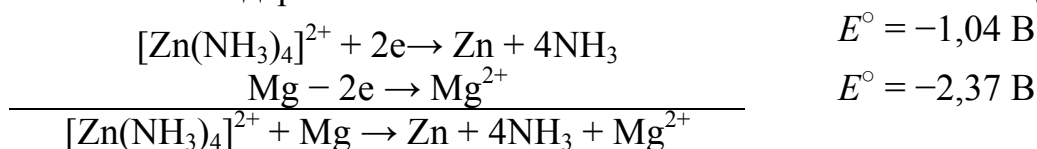
Тиосульфатный комплекс будет разрушаться в присутствии цианид-ионов.

Пример 2. Можно ли разрушить комплексное соединение $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, добавив в раствор этой соли металлический магний?

Решение. Для ответа на этот вопрос достаточно рассчитать электродвижущую силу (ΔE°) процесса



Для данного окислительно-восстановительного процесса составляем уравнения полуреакций и из справочной литературы выписываем значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.



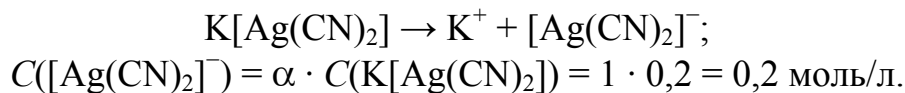
В этой реакции комплексный ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ окислитель, а магний – восстановитель. Далее рассчитываем электродвижущую силу (ЭДС) процесса (ΔE°), которая равна разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя ($E^\circ_{\text{ок}} - E^\circ_{\text{восст}}$).

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{ок}} - E^\circ_{\text{восст}} = -1,04 \text{ В} + 2,37 \text{ В} = 1,33 \text{ В}.$$

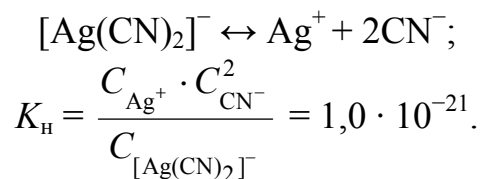
Протекание процесса возможно, когда $\Delta E^\circ > 0$, следовательно, процесс возможен.

Пример 3. Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,2 М растворе $K[Ag(CN)_2]$, содержащем, кроме того, 0,1 моль KCN в литре раствора ($K_H[Ag(CN)_2]^- = 1,0 \cdot 10^{-21}$).

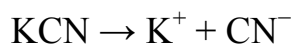
Решение. Записываем уравнение первичной диссоциации и находим концентрацию комплексного иона, считая степень электролитической диссоциации (α) равной единице:



Записываем суммарный процесс диссоциации комплексного иона и выражение константы нестойкости комплекса:



Исходя из процесса, принимаем $C(Ag^+) = x$ моль/л, тогда $C(CN^-) = 2x$ моль/л, а $C([Ag(CN)_2]^-) = (0,2 - x)$ моль/л; так как ион $[Ag(CN)_2]^-$ – слабый электролит, $x \ll 0,2$ моль/л, то $C([Ag(CN)_2]^-)$ считаем равной 0,2 моль/л. Однако в растворе присутствует сильный электролит KCN, концентрация которого равна 0,1 моль/л ($\frac{n}{V} = \frac{0,1}{1}$). В результате диссоциации



в растворе создается концентрация цианид-ионов $C(CN^-) = \alpha \cdot C(KCN) = 1 \cdot 0,1 = 0,1$ моль/л.

Общая концентрация цианид-ионов $C(CN^-) = (2x + 0,1)$ моль/л; так как $2x \ll 0,1$ моль/л, считаем что $C(CN^-) = 0,1$ моль/л.

Подставляем значения всех концентраций в выражение константы нестойкости и считаем концентрацию ионов серебра.

$$K_H = \frac{C_{Ag^+} \cdot C_{CN^-}^2}{C_{[Ag(CN)_2]^-}} = \frac{x \cdot (0,1)^2}{0,2} = 1,0 \cdot 10^{-21};$$

$$C(Ag^+) = x = \frac{1,0 \cdot 10^{-21} \cdot 0,2}{(0,1)^2} = 2 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C(Ag^+) = 2 \cdot 10^{-20}$ моль/л.

Пример 4. Произойдет ли образование осадка $CdCO_3$, если к 1 литру 0,04 М раствора $[Cd(NH_3)_4]SO_4$, содержащего в избытке

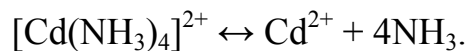
0,2 моль NH_3 , прибавить равный объем 0,06 М раствора K_2CO_3 ?
 $K_{\text{н}}[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 3 \cdot 10^{-7}$, $\text{ПР}(\text{CdCO}_3) = 1,0 \cdot 10^{-12}$.

Решение. Осадок малорастворимого электролита образуется в том случае, если произведение концентраций ионов (ПС) больше произведения растворимости (ПР). Для нахождения величины необходимо определить концентрацию ионов Cd^{2+} и CO_3^{2-} .

При сливании равных объемов растворов концентрация каждого из растворенных веществ уменьшается в два раза и становится равной:

$$C([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4) = 0,02 \text{ моль/л}, C(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ моль/л}, C(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,03 \text{ моль/л}.$$

Концентрацию ионов кадмия находим из условия равновесия



В присутствии избытка NH_3 равновесие диссоциации сильно смещено влево, поэтому собственной концентрацией аммиака, полученной в результате диссоциации комплексного иона, можно пренебречь и считать $C(\text{NH}_3) = 0,1$ моль/л, $C(\text{Cd}^{2+}) = x$ моль/л. Концентрация комплексного иона $C([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = \alpha \cdot C([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4) = 0,02$ моль/л, собственной диссоциацией комплексного иона можно пренебречь, так как она очень незначительна. Вычисляем концентрацию ионов Cd^{2+} :

$$K_{\text{н}} = \frac{C_{\text{Cd}^{2+}} \cdot C_{\text{NH}_3}^4}{C_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}} = \frac{x \cdot 0,1^4}{0,02} = 3 \cdot 10^{-7};$$
$$C(\text{Cd}^{2+}) = x = \frac{K_{\text{н}} \cdot C_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}{C_{\text{NH}_3}^4} = \frac{3 \cdot 10^{-7} \cdot 0,02}{(0,1)^4} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Рассчитываем концентрацию CO_3^{2-} . Карбонат калия – сильный электролит – полностью распадается на ионы ($\alpha = 1$).

$$\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}; C(\text{CO}_3^{2-}) = \alpha \cdot C(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1 \cdot 0,03 = 0,03 \text{ моль/л}.$$

Условие выпадения осадка из данного раствора выражается неравенством $\text{ПС}(\text{CdCO}_3) = C(\text{Cd}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) = 6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,03 = 1,8 \cdot 10^{-6} > \text{ПР}(\text{CdCO}_3) = 1,0 \cdot 10^{-12}$, значит, осадок образуется.

9. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1–10. Назвать комплексные соединения по систематической номенклатуре. Определить центральный атом, лиганды, для них указать дентатность. Показать внутреннюю и внешнюю координационные сферы. Для первого комплексного соединения написать уравнения первичной и все стадии вторичной электролитической диссоциации. Для всех комплексов привести суммарные процессы вторичной диссоциации и выражения констант нестойкости и устойчивости.

1. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}[\text{As}(\text{OH})\text{F}_5]$, $\text{Na}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$, $[\text{Zn}(\text{py})_4](\text{OH})_2$.
2. $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{PtCl}_4]$, $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.
3. $\text{K}[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NO}_2)_4]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$, $\text{H}[\text{BF}_4]$.
4. $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{SO}_3)_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$.
5. $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$.
6. $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NCS}$, $\text{Na}_2[\text{TaF}_7]$,
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{SO}_4)]$
7. $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{pyBrCl}]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{H}[\text{ClF}_6]$.
8. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cr}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$,
 $\text{K}_2\text{Sr}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$.
9. $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{pn})_3][\text{Co}(\text{CN})_6]$,
 $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$.
10. $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_2)_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$,
 $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$.

11–20. Написать формулы комплексных соединений. Определить центральный атом, лиганды, для них указать дентатность. Показать внутреннюю и внешнюю координационные сферы. Для первого комплексного соединения написать уравнения первичной и все стадии вторичной электролитической диссоциации. Для всех комплексов привести суммарные процессы вторичной диссоциации и выражения констант нестойкости и устойчивости.

11. Калий тетрагидроксоаурат(III), сульфатопентаамминкобальт(III) хлорид, железо(II) гексацианоферрат(III), трис-(этилендиамин)медь(II) сульфат.

12. Натрий пентанитрохлороплатинат(IV), гексаамминкобальт(III) гексацианохромат(III), калий трихлорэтиленоплатинат(II), тетраамминмедь(II) сульфат.

13. Аммоний гексафторованадат(III), дихлорокарбонилпиридинплатина, натрий тетрагидроксодиаквахромат(III), октакарбонилдикобальт.

14. Натрий дибромодихлороцинкат, дихлородигидразинкадмий, оксалатодипиридинплатина, тетрагидридоборат стронция.

15. Гексахлорплатиновая кислота, тригидроксотриамминкобальт, барий гидроксопентахлорорутенат(IV), тетрааквадипиридинхром(III) нитрат.

16. Натрий тетрацианоаурат(III), дибромокарбонилпиридинплатина, динитробис(этилендиамин)кобальт(III) хлорид, гексаакважелезо(II) сульфат.

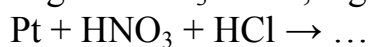
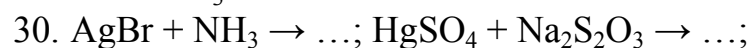
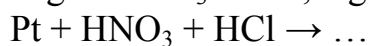
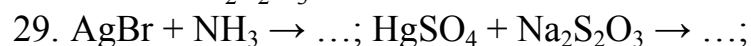
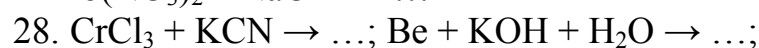
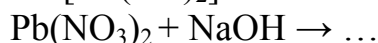
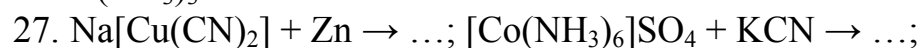
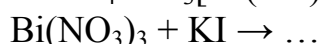
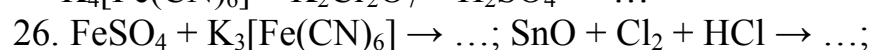
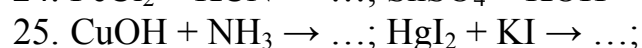
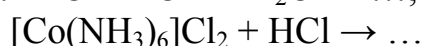
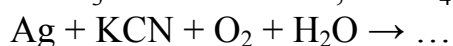
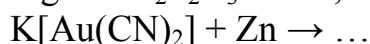
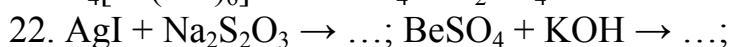
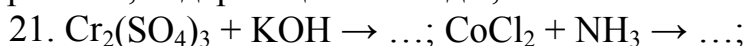
17. Калий дибромодиоксалатохромат(III), хлоротриамминплатина(II) трихлороамминплатинат(II), аммоний пентацианоамминферрат(II), трифторотриаквакобальт.

18. Гексафторкремневая кислота, бис(пропилдиамин)медь(II) бромид, декакарбонилдимарганец, гексаамминхром(III) нитрат.

19. Калий трибромотриамминкадмат, диодотетракарбонилжелезо, гексаакважелезо(II) бис(сульфатотетрааква)феррат(III), натрий триоксалатохромат(III).

20. Натрий тетраиодовисмутат(III), бис(циклопентадиенил)железо, диамминсеребро(I) хлорид, динитротетрапиридиниридий(III) динитроаргентат(I).

21–30. Составить уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Для окислительно-восстановительных процессов записать уравнения полуреакций. В реакциях комплексообразования реагент, содержащий лиганды, взят в избытке.



31–40. Расставить коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих в водных растворах. Для окислительно-восстановительных процессов записать уравнения полуреакций. Написать эти уравнения в молекулярной форме.

31. $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{HgCl}_2 + \text{I}^- \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Cl}^-;$
 $\text{BeO} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}.$
32. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{NH}_4^+ + \text{CO};$
 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-};$
 $\text{AgBr} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Br}^-.$
33. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O};$
 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O};$
 $[\text{PtCl}_4]^{2-} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}.$
34. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3(\text{r}) + \text{Cl}^- + \text{O}_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + \text{H}_2\text{O};$
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O};$
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}.$
35. $\text{Mo} + \text{NO}_3^- + \text{HF} \rightarrow [\text{MoF}_8]^{2-} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O};$
 $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})\text{I}_3]^- + \text{I}^- \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{FeS} + \text{CN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{S}^{2-}.$
36. $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4]^{2+} + \text{Br}_2 \rightarrow [\text{PtBr}_6]^{2-} + \text{N}_2 + \text{H}_3\text{O}^+;$
 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}.$
37. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{NH}_4^+;$
 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{Cr} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O}.$
38. $\text{PbO}_2 + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O};$
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{BiI}_3 + \text{I}^- \rightarrow [\text{BiI}_6]^{3-}.$
39. $[\text{PtCl}_6]^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{PtCl}_4]^{2-} + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+;$
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O};$
 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{CN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}.$
40. $\text{Ag} + \text{CN}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{OH}^-;$
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{CN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-.$

41–50. Рассчитать молярную концентрацию катионов комплексообразователя в растворе комплексного соединения в присутствии сильного электролита или неэлектролита. Данные для расчетов приведены в таблице.

Вариант задания	Комплексное соединение и его концентрация (моль/л)	$K_{уст}$	Электролит и его концентрация (моль/л)
41	$K_6[Cu(P_2O_7)_2]$ 0,06	$5,2 \cdot 10^{26}$	$Na_4P_2O_7$ 0,075
42	$Na[AgBr_2]$ 0,01	$2,2 \cdot 10^7$	KBr 0,10
43	$[Cu(en)_2](OH)_2$ 0,05	$1,3 \cdot 10^{20}$	$C_2H_4(NH_2)_2$ 0,15
44	$K_4[Co(C_2O_4)_3]$ 0,02	$5,0 \cdot 10^9$	$K_2C_2O_4$ 0,20
45	$Na_2[Zn(CN)_4]$ 0,04	$4,2 \cdot 10^{19}$	$NaCN$ 0,01
46	$K_3[Ag(S_2O_3)_2]$ 0,03	$2,9 \cdot 10^{13}$	$Na_2S_2O_3$ 0,01
47	$[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$ 0,10	$2,0 \cdot 10^8$	NH_3 0,20
48	$K_3[Fe(CN)_6]$ 0,02	$7,9 \cdot 10^{43}$	KCN 0,02
49	$[Ag(py)_2]OH$ 0,05	$1,3 \cdot 10^4$	py 0,50
50	$K_2[Ni(CN)_4]$ 0,06	$1,0 \cdot 10^{31}$	KCN 0,075

51–60. Определить, выпадет ли осадок, если смешать разные объемы растворов 0,01 М комплексного соединения, содержащего одноименные лигандам ионы или молекулы, и осадителя. Данные для выполнения задания приведены в таблице (с. 42).

61–70. Определить вид изомерии для каждой пары комплексных соединений. Дать пояснения, чем определяется вид изомерии в этих соединениях.

61. $[Rh(en)_3][IrCl_6]$ и $[Rh(en)_2Cl_2][Ir(en)Cl_4]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ и $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$.
62. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ и $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$, $Cu^+[Mo(CN)_6]$ и $Cu^{2+}[Mo(CN)_6]$.
63. $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$ и $[Cr(NH_3)_4(C_2O_4)][Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2]$, $[Pt(py)_2Cl_4] \cdot 2py$ и $[Pt(py)_4Cl_2] \cdot Cl_2$ (пиридин – растворитель).
64. $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Co(en)_2Cl_2]OH$ и $[Co(en)_2Cl(OH)]Cl$.
65. $\{[Cr(H_2O)_3F_3]\}_2$ и $[Cr(H_2O)_6][CrF_6]$, $[Pt(NH_3)_3Br]NO_2$ и $[Pt(NH_3)_3(NO_2)]Br$.
66. $[Pd(NH_3)_4][PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_4][PdCl_4]$, $[Cr(H_2O)(NH_3)_4(OH)]Br_2$ и $[Cr(NH_3)_4Br(OH)]Br \cdot H_2O$.
67. $[Co(en)_2(C_2O_4)][Cr(en)(C_2O_4)_3]$ и $[Cr(en)_2(C_2O_4)][Co(en)(C_2O_4)_3]$, $[Pt(NH_3)_4(SO_4)](OH)_2$ и $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4$.
68. $[Pt(NH_3)_4Br_2]SO_4$ и $[Pt(NH_3)_4(SO_4)]Br_2$, $[Cr(py)_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$ и $[Cr(py)(H_2O)_2Cl_3] \cdot (py)$.
69. $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ и $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Co(en)_2(NCS)_2]Cl$ и $[Co(en)_2Cl(NCS)]NCS$.
70. $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$ и $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$, $\{[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]\}_2$ и $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$.

Вариант задания	Комплексное соединение			Раствор, содержащий лиганды		Раствор осадителя		
	V , л	Формула	$K_{уст}$	Формула	C , моль/л	Формула	C , моль/л	V , л
51	0,10	$K_2[Ni(CN)_4]$	$1,0 \cdot 10^{31}$	KCN	0,05	Na_2S	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,20
52	0,50	$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$	$4,2 \cdot 10^8$	NH_3	0,20	Na_2S	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,50
53	0,16	$[Cd(NH_3)_4](NO_3)_2$	$2,3 \cdot 10^7$	NH_3	0,10	KOH	$1 \cdot 10^{-3}$	0,40
54	0,20	$Na[Ag(S_2O_3)_2]$	$2,9 \cdot 10^{13}$	$Na_2S_2O_3$	0,25	KI	$8,4 \cdot 10^{-2}$	0,20
55	0,15	$K_4[Fe(CN)_6]$	$7,9 \cdot 10^{36}$	KCN	0,20	Na_2S	$1,2 \cdot 10^{-11}$	0,15
56	0,45	$[Ag(en)_2]NO_3$	$6,9 \cdot 10^7$	$C_2H_4(NH_2)_2$	0,05	$NaBrO_3$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,15
57	0,30	$Na_4[Co(C_2O_4)_3]$	$5,0 \cdot 10^9$	$Na_2C_2O_4$	0,01	NaOH	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,30
58	0,25	$K_2[Cu(NCS)_4]$	$3,3 \cdot 10^6$	NH_4NCS	0,10	K_2S	$1,0 \cdot 10^{-13}$	0,75
59	0,10	$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	$2,0 \cdot 10^8$	NH_3	0,20	KOH	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,10
60	0,50	$[Fe(py)_4]SO_4$	$5,0 \cdot 10^6$	C_5H_5N	0,05	Na_2S	$1,2 \cdot 10^{-13}$	0,25

71–80. Составить пространственные изображения цис- и транс-изомеров следующих комплексов. Указать тип гибридизации орбиталей комплексообразователя.

Вариант задания	Комплекс
71	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$
72	$[\text{Co}(\text{NCS})_3(\text{NO}_2)_3]^{3-}$
73	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$
74	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$
75	$[\text{Rh}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$
76	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]^+$
77	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_2]$
78	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_2]$
79	$[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$
80	$[\text{AuF}_2\text{Cl}_2]$

81–90. Определить тип гибридизации орбиталей центрального атома (иона) в следующих комплексах с монодентатными лигандами, а также изобразить их геометрическую форму.

Вариант задания	Комплексные соединения	
81	$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
82	$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$
83	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$[\text{TlF}_6]^{3-}$
84	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
85	$[\text{PF}_6]^-$	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
86	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
87	$[\text{SnS}_4]^{4-}$	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
88	$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{Cr}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
89	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
90	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$

91–100. Составить энергетическую диаграмму расщепления орбиталей *d*-подуровня центрального атома в следующих комплексах с октаэдрическим полем лигандов и указать число неспаренных *d*-электронов.

Вариант задания	Комплексные соединения	
91	$[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$	$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$
92	$[\text{MnCl}_6]^{2-}$	$[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$
93	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
94	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	$[\text{W}(\text{CO})_6]$
95	$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NCS})]^{3-}$	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
96	$[\text{Cr}(\text{py})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$[\text{VF}_6]^-$
97	$[\text{TiCl}_6]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$
98	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_6]^{2-}$
99	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_5]^{2-}$
100	$[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$

10. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

При оформлении контрольной работы нужно выполнять следующие правила:

1. В таблице заданий содержится 31 вариант. Номер нужного для выполнения контрольной работы варианта определяют две последние цифры номера зачетной книжки от 00 до 30. Если две последние цифры номера зачетной книжки лежат в пределах от 31 до 99, то номер варианта определяется по сумме двух последних цифр номера зачетной книжки. Контрольная работа, выполненная по другому варианту, не рассматривается.

2. Контрольная работа выполняется в отдельной тетради, в которой следует оставить широкие поля (не менее 4 см) для записи замечаний и пояснений рецензента.

3. Номер задания (по методическим указаниям) записывается перед условием. Условия заданий пишется полностью и далее приводится решение.

4. В конце контрольной работы указывается список использованной литературы.

5. Если контрольная работа не зачтена, в нее необходимо внести исправления, при этом условия заданий, выполненных неправильно, переписываются полностью. Работу с исправлениями предоставляется на повторное рецензирование.

6. Контрольная работа высылается на проверку в соответствии с учебным графиком.

Студент должен тщательно разобрать все замечания рецензента и быть готовым к собеседованию по материалу контрольной работы.

Номер варианта	Номера задач, относящиеся к контрольной работе
00	10, 30, 51, 80, 91
01	1, 21, 41, 61, 81
02	2, 23, 59, 78, 100
03	10, 40, 58, 62, 83
04	19, 31, 42, 80, 99
05	3, 39, 43, 77, 90
06	20, 32, 60, 79, 82
07	5, 22, 57, 63, 98
08	18, 38, 50, 64, 91
09	4, 37, 55, 70, 86

Окончание таблицы

10	16, 24, 56, 71, 84
11	11, 30, 44, 65, 97
12	6, 33, 54, 72, 85
13	12, 25, 51, 73, 96
14	7, 26, 45, 66, 86
15	17, 36, 53, 74, 92
16	15, 34, 46, 67, 87
17	8, 28, 47, 68, 93
18	9, 35, 52, 76, 88
19	13, 27, 48, 75, 95
20	14, 29, 49, 69, 94
21	19, 38, 56, 63, 91
22	11, 22, 54, 71, 99
23	3, 40, 59, 63, 82
24	20, 39, 57, 78, 81
25	5, 38, 44, 79, 100
26	18, 37, 55, 80, 98
27	4, 21, 58, 77, 90
28	1, 32, 44, 62, 82
29	10, 31, 50, 61, 96
30	2, 33, 41, 73, 83

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Кукушкин, Ю. Н. Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
2. Координационная химия: учеб. пособие / В. В. Скопенко [и др.]. – М.: Академкнига, 2007. – 488 с.

Дополнительная

1. Гринберг, А. А. Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. – 4-е изд., испр. – Л.: Химия, 1971. – 631 с.
2. Кукушкин, В. Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений / В. Ю. Кукушкин, Ю. Н. Кукушкин; под ред. Н. М. Жаворонкова. – Л.: Наука, 1990. – 260 с.
3. Дятлова, Н. М. Комплексоны / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, Р. П. Ластовский; под ред. М. Ластовского. – М.: Химия, 1970. – 417 с.
4. Берсукер, И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: введение в теорию / И. Б. Берсукер. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 288 с.
5. Макашев, Ю. А. Соединения в квадратных скобках / Ю. А. Макашев, В. М. Замяткина. – Л.: Химия, 1976. – 216 с.
6. Комплексоны в биологии и медицине: обзорная информация / Химическая промышленность, серия «Реактивы и особо чистые вещества». – М.: НИИТЭХИМ, 1986. – 50 с.
7. Кукушкин, Ю. Н. Соединения высшего порядка / Ю. Н. Кукушкин. – Л.: Химия, 1991. – 112 с.
8. Комплексные соединения: метод. указания по курсу «Общая и неорганическая химия» для студ. спец. 25.03 «Технология электрохимических производств» / сост. Л. Н. Новикова, В. Б. Дроздович, И. Г. Гунько. – Минск: БГТУ, 1993. – 30 с.
9. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
10. Гликина, Ф. Б. Химия комплексных соединений / Ф. Б. Гликина, Н. Г. Ключников. – М.: Просвещение, 1972. – 167 с.
11. Костромина, Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик; под ред. Н. А. Костроминой. – М.: Высшая школа, 1990. – 431 с.
12. Бек, М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал. – М.: Мир, 1989. – 408 с.
13. Пешкова, В. М. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии / В. М. Пешкова, М. И. Громова. – М.: Высшая школа, 1976. – 279 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Программа дисциплины «Химия комплексных соединений».....	4
1. Комплексные соединения. Основные понятия и определения.....	6
2. Номенклатура комплексных соединений.....	11
3. Типы координационных соединений. Классификация.....	14
4. Изомерия комплексных соединений.....	18
5. Строение комплексных соединений.....	23
6. Равновесия в растворах комплексных электролитов.....	31
7. Условия разрушения и образования комплексных соединений.....	32
8. Примеры решения задач.....	35
9. Контрольные задания.....	38
10. Методические указания к выполнению контрольных работ.....	45
Литература.....	47

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Составители: **Ашуйко** Валерий Аркадьевич
Новикова Лариса Николаевна
Орехова Светлана Ефимовна

Редактор *О. П. Соломевич*
Компьютерная верстка *О. П. Соломевич*

Подписано в печать 24.03.2010. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,9. Уч.-изд. л. 2,9.
Тираж 200 экз. Заказ .

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических
и информационных технологий учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 8.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.