

Министерство образования и науки РФ
ГОУ ВПО «Красноярский государственный педагогический
университет им. В.П. Астафьева»

Т.В. Ступко

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методическое пособие



Красноярск 2003

Содержание

Введение

I. Основные понятия координационной теории

II. Номенклатура комплексных соединений

III. Строение комплексных соединений

IV. Изомерия комплексных соединений

V. Устойчивость комплексных соединений в растворе

VI. Типы комплексных соединений

VII. Элементы Периодической системы Д.И. Менделеева: способность к образованию комплексов

Упражнения

Список литературы

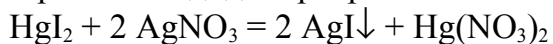
Приложение

ВВЕДЕНИЕ

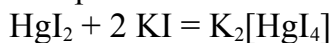
В различных реакциях, протекающих в растворе, мы обнаруживаем участие неизменных группировок атомов, выступающих либо в виде ионов (SO_4^{2-} , OH^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , NO_2^- и т.д.), либо в виде нейтральных молекул (NH_3 , CO , NO и других). Эти неизменные группировки атомов способны к взаимодействию в растворе с ионами металлов или нейтральными молекулами с образованием более сложных частиц. Например, ион Cu^{2+} взаимодействует в растворе с молекулами NH_3 по обратимой реакции с образованием сложного катиона:



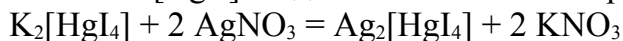
Образовавшиеся новые соединения приобретают новые свойства, отличные от свойств составляющих их простых соединений – например, совершенно иную окраску, растворимость и способность взаимодействовать с различными реагентами. Так, иодид ртути(II) взаимодействует в растворе с нитратом серебра с образованием малорастворимого иодида серебра:



После образования сложного соединения с иодидом калия по реакции



свойства иодида ртути(II) как индивидуального вещества исчезают. Продукт состава $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ обладает другими химическими свойствами, поскольку образовавшийся сложный анион $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ведет себя в обменных реакциях как неразрывное целое:



Подобные сложные образования получили название комплексных ионов или молекул.

В современной литературе отсутствует однозначное определение. Дело в том, что из-за огромного многообразия их строения и свойств, ученые не могут договориться между собой, какое свойство брать в основу определения понятия «комплексное соединение». Один из авторитетнейших ученых в области изучения комплексных соединений академик А.А.Гринберг трактует комплексы как соединения, **содержащие в своем составе комплексный ион, не разрушающийся при переходе этих соединений в раствор.** Однако и это определение не относится ко всем комплексным ионам. Так ион $[\text{AlCl}_4]^-$, при растворении соли в воде переходит в $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Существует еще одно определение: **комплексным соединением называют сложное соединение, образующиеся при взаимодействии более простых неизменных частиц (атомов, ионов или молекул), каждая из которых способна существовать независимо в обычных условиях.** Но и оно не является однозначным, так как не всякое такое соединение является комплексным.

Реакции, в результате которых образуются комплексные соединения, носят название реакций комплексообразования. Пример реакции комплексообразования – взаимодействие SnCl_4 и Cl^- с получением сложного комплексного аниона $[\text{SnCl}_6]^{2-}$: $\text{SnCl}_4 + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{SnCl}_6]^{2-}$

В то же время, например, перхлорат-анион ClO_4^- не является комплексным, поскольку простые неизменные группировки атомов, на которые он мог бы диссоциировать в обычных условиях, неизвестны.

Комплексные ионы образуют с ионами противоположного заряда комплексные соединения. Так, комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ образует с ионами K^+ комплексное соединение $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которое выделяется из водного раствора при его выпаривании в виде кристаллов красного цвета, хорошо растворимых в воде. Комплексный катион

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ образует с анионами SO_4^{2-} комплексное соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выделяющееся из раствора в виде темно-синих кристаллов, легко разлагающихся на воздухе и при небольшом нагревании. В дальнейшем комплексными соединениями, или просто комплексами, мы будем называть и комплексные ионы и комплексные молекулы.

Комплексные соединения называют часто **координационными**, подчеркивая тем самым способность простых неизменных частиц определенным образом располагаться (**координироваться**) друг около друга в комплексном ионе или комплексной молекуле. Понятие «координационное соединение» шире, чем «комплексное соединение» (перхлорат-анион ClO_4^- координационное соединение, атомы кислорода координированы вокруг атома хлора).

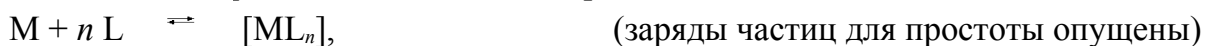
Природу химических связей в комплексах, их строение и принципы их образования объясняет **координационная теория**.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ТЕОРИИ

Основы современной координационной теории были изложены в конце XIX 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 и координационном числе, внутренней и внешней сфере комплексного соединения, изомерии, предприняты попытки объяснения природы химической связи в комплексах.

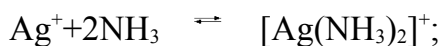
Все основные положения координационной теории А.Вернера используются и в настоящее время. Исключение составляет его учение о природе химической связи, которое представляет сейчас лишь исторический интерес.

Комплексообразователь. Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить себе в виде реакции общего типа:

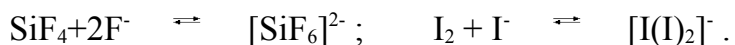


где М - нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный условный ион, объединяющий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы L. Атом М получил название **комплексообразователя** или **центрального атома**. В комплексных ионах $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{BF}_4]^-$ комплексообразователями являются медь(II), кремний(IV), железо(II), бор(III). Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента в положительной степени окисления. Атомы в отрицательной степени окисления играют роль комплексообразователей сравнительно редко. 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 комплексной частице может быть два и более атомов-комплексообразователей. В этом случае говорят о многоядерных комплексах, например $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.

Комплексное соединение может включать несколько комплексных ионов, в каждом из которых содержится свой комплексообразователь. Например, в одноядерном комплексном соединении состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{TiCl}_6]$ комплексообразователи Co^{3+} и Ti^{3+} .

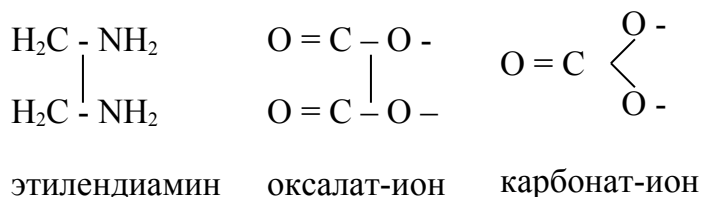
Лиганды. В комплексном ионе или нейтральном комплексе вокруг комплексообразователя координируются ионы, атомы или простые молекулы (L). Все эти частицы, имеющие химические связи с комплексообразователем, называются **лигандами**. В комплексных ионах $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 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^- .

Лиганды, как правило, не связаны друг с другом, и между ними действуют силы отталкивания. В отдельных случаях наблюдается взаимодействие лигандов с образованием водородных связей.

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 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 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 т.п.

Дентатность лиганда. 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. Некоторые распространенные лиганды типа молекул воды H_2O , гидроксид-иона OH^- , тиоцианат-иона NCS^- , амид-иона NH_2^- , монооксида углерода CO в комплексах преимущественно монодентатны, хотя в отдельных случаях становятся бидентатными.

Существует целый ряд лигандов, являющихся в комплексах практически всегда бидентатными.



Каждая молекула или ион **бидентатного лиганда** образует с комплексообразователем **две химические связи** в соответствии с особенностями своего строения:

Полидентатные лиганды могут выступать в роли мостиковых лигандов, объединяющих два и более центральных атома.

Координационное число. Важнейшей характеристикой комплексообразователя является количество химических 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 количеству присоединяемых лигандов. Количество присоединяемых к комплексообразователю полидентатных лигандов всегда меньше значения координационного числа.

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

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

степень окисления комплексообразователя	КЧ	Пример
+I	2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{IBr}_2]^-$.
+II	4	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
+III	6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

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 реже. Есть всего несколько соединений, в которых КЧ равно 12 - например, таких как $\text{K}_9[\text{Bi}(\text{NCS})_{12}]$.

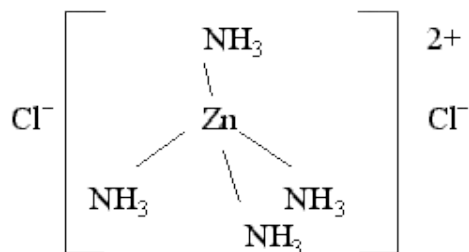
Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения. Лиганды, непосредственно связанные с комплексообразователем, образуют вместе с ним внутреннюю (координационную) сферу комплекса. Так, в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ внутренняя сфера образована атомом комплексообразователя - меди(II) и молекулами аммиака, непосредственно с ним связанными.

Обозначается внутренняя сфера квадратными скобками: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

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, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$.

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 и непосредственно с ним не связаны. Различие между лигандами внутренней сферы и ионами внешней сферы как правило 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 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$ внешняя сфера отсутствует. Обычно внешнюю сферу составляют простые одноатомные или многоатомные ионы. Однако возможны случаи, когда комплексное соединение состоит из двух и более внутренних сфер, одна из которых является катионом, а другая - анионом. Здесь каждая из внутренних сфер является внешней по отношению к другой. Например, в соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ формально функции внешнесферных ионов могут выполнять как комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, так и комплексные анионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основы современной номенклатуры комплексных соединений были заложены А. Вернером. До его работ в этой области химии не существовало никакой системы. Комплексные соединения называли, руководствуясь их внешним видом, например, пурпуреосоль (красная соль) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, лутеосоль (желтая соль) состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, либо происхождением, например, красная кровяная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, либо давали имена химиков, синтезировавших их - соль Фишера $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, соль Рейнеке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$.

Современная номенклатура комплексных соединений основана на рекомендациях ИЮПАК (Международного союза общей и прикладной химии) и адаптирована к традициям русского химического языка.

Названия лигандов. Названия **анионных лигандов** (ацидолигандов) получают конечную гласную **-о**, которой сопровождается название соответствующего аниона (или корня названия аниона):

CH_3COO^-	ацетато	CO_3^{2-}	карбонато	Cl^-	хлоро
NO^-	нитрозо	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалато	I^-	иодо
CN^-	циано	OH^-	гидроксо	H^-	гидридо *
NO_2^-	нитро	SO_3^{2-}	сульфито	N^{3-}	нитридо
CNS^-	тиоцианато(родано)	SO_3S^{2-}	тиосульфато	O_2^{2-}	пероксо

*) гидро в соединениях с бором

Иногда анионные лиганды имеют **специальные названия**, например:

S^{2-} - **тио**; O^{2-} - **оксо**; HS^- - **меркапто**.

Анионы углеводов в качестве лигандов называют так:

CH_3^- - метил, C_5H_5^- - циклопентадиенил.

Для **нейтральных лигандов** используют номенклатурные названия веществ **без изменений** (N_2 - диазот, N_2H_4 - гидразин, C_2H_4 - этилен и т.д.), кроме веществ, которые, выступая в роли лигандов, получают следующие специальные названия:

H_2O – **аква**; NH_3 – **аммин**; NO – **нитрозил**;
 CO – **карбонил**; SO_2 - **диоксосера** PF_3 – **трифторофосфор**.

Громоздкие по написанию формулы **органических лигандов** заменяют полностью или частично буквенными обозначениями, например:

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этилендиамин) - **en** $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (триэтилфосфин) - **PEt₃**

$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамид) - **ur** $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) - **py**

Для **катионных лигандов** применяют следующие названия:

N_2H_5^+ - гидразиний; NO_2^+ - нитроил; NO^+ - нитрозил;

Порядок перечисления лигандов. Правила **изображения формул** комплексных соединений следующие. При составлении формулы **одноядерного комплекса (ионного или нейтрального)** слева ставят **символ центрального атома (комплексобразователя)**, а затем перечисляют лиганды в порядке уменьшения их зарядов от положительных значений к отрицательным: $[\text{ML}_1^+\text{L}_2^0\text{L}_3^-]$. При равенстве зарядов лигандов пользуются практическим рядом элементов. Например, H_2O записывают левее NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ - левее CO . Более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных; так, N_2 пишут левее NH_3 , NH_3 - левее N_2H_4 , N_2H_4 - левее NH_2OH . В формулах многоядерных комплексов указывают число центральных атомов, например $[\text{M}_x\text{L}_y]$.

Названия веществ строят из названий лигандов с предшествующей числовой приставкой (греческое числительное), указывающей число лигандов каждого типа в формуле, и названия комплексообразователя в определенной форме. Причем перечень лигандов идет в соответствии с алфавитом (правила 1970 г.). Надо отметить, что в отечественной литературе чаще используется перечисление лигандов от отрицательного заряда лиганда к нейтральному и затем положительному, т.е. справа налево по формуле соединения.

1 - моно	3 - три (трис)	5 - пента	7 - гепта	9 - нона	11 - ундека
2 - ди (бис)	4 - тетра(тетракис)	6 - гекса	8 - окта	10 - дека	12 - додека

Названия нейтральных комплексов. Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указывается число и названия лигандов (для лигандов каждого вида отдельно), затем название центрального атома в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов - с указанием числа центральных атомов). Например: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ – дихлоротетраакважелезо(II); $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ - октакарбонилдикобальт ; $[\text{Zn}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ - дихлоробис(этилендиамин)цинк (слово «этилендиамин» содержит числительное, поэтому перед названием такого лиганда пишем сложное числительное «бис», а не «ди»)

Названия соединений с комплексными катионами строятся так же, как и названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона. Однако в рассматриваемом случае катион не простой, а комплексный. Названия комплексных катионов состоят из числа и названия лигандов и названия комплексообразователя (для многоядерных комплексов - с указанием их числа). Обозначение степени окисления комплексообразователя дают римскими цифрами в скобках после названия (по способу Штока): $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]^{4+}$ - катион дигидроксононаамминдихрома(III). В случае неизвестной степени окисления комплексообразователя указывают заряд всего катиона в скобках арабскими цифрами (по способу Эвенса-Бассетта). Например: $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ - катион диаквадиртути(2+). Названия соединений, включающих комплексный катион, строятся так: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{SO}_4$ - сульфат гексааквамарганца(II).

Названия соединений с комплексными анионами строятся так же, как названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона. Однако в рассматриваемом случае анион не простой, а комплексный. Название комплексного аниона строится из числа и названия лигандов, корня латинского названия элемента-комплексообразователя, суффикса -ат и указания степени окисления комплексообразователя: $[\text{BF}_4]^-$ - тетрафтороборат(III)-ион

Корни латинских названий элементов

Ag	аргент-	Cu	купр-	Hg	меркур- ^{*)}	Mn	манган-	Pb	плюмб-
Au	аур-	Fe	ферр-	Ni	никкол-	Sb	стиб-	Sn	станн-

^{*)} название со времен алхимии

Названия соединений, включающих комплексный анион, строятся так:
 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ -тетраиодомеркурлат(II) калия, $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ - гексагидроксостибат(V) водорода

ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Теоретические представления о природе комплексообразования возникли из попыток дать объяснение химическому взаимодействию устойчивых молекул с ионами и атомами различных. Одновременно шел поиск причин заметной неспецифичности таких взаимодействий, в результате чего оказываются прочно связаны между собой и ионы, и атомы, и молекулы. Например, в хлориде дихлороакватриамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ с комплексообразователем связаны и хлорид-ионы, и нейтральные молекулы аммиака и воды.

Химические связи в комплексных (координационных) соединениях отличаются большим разнообразием, что обусловлено всевозможными сочетаниями ковалентных связей разной полярности, кратности и степени делокализации электронных пар.

В свое время было предложено много различных теорий связи в координационных соединениях, но значительная часть этих теорий уже стала достоянием истории. Мы рассмотрим только 2 теории - метод валентных связей (МВС) и теорию кристаллического поля (ТКП).

Теория валентных связей

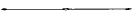



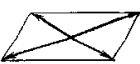
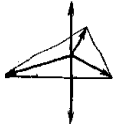
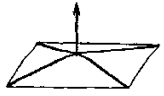
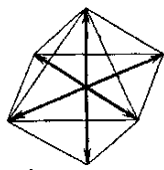
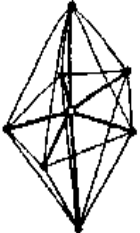
Теория валентных связей была первой из квантовохимических теорий, использованной для приближенного объяснения характера химических связей в комплексных соединениях. В основе ее применения лежала идея о **донорно-акцепторном механизме** образования ковалентных связей между лигандом и комплексообразователем. **Лиганд** считается **донорной** частицей, способной передать пару электронов **акцептору** – **комплексообразователю**, предоставляющему для образования связи свободные 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 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. Таким образом, химическая связь в комплексных соединениях является обычной ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму, достаточной **прочной** и **энергетически выгодной**. Электронные пары комплексообразователя, в свою очередь, могут взаимодействовать с вакантными атомными орбиталями лиганда, **упрочняя связь по дативному механизму**.

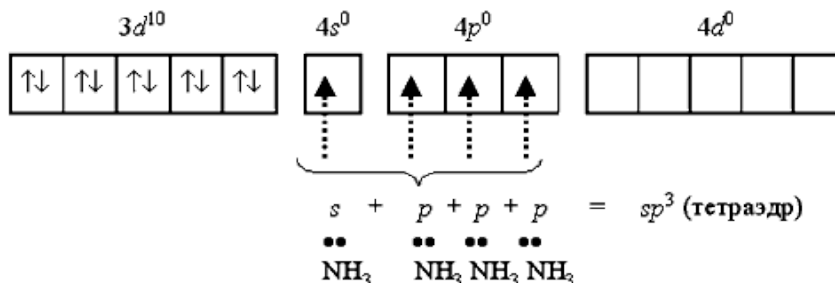
Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально. Это приводит к тому, что **структура** комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от **типа гибридизации**.

КЧ	Тип гибридизации	Геометрия комплекса		Примеры
2	sp	линейная		$[\text{NH}_3\text{--Ag--NH}_3]^+$ $[\text{Cl--Cu--Cl}]^-$
3	sp^2	треугольная		$[\text{HgI}_3]^-$
	sp^3	тригональная пирамида		$[\text{SnCl}_3]^-$
4	sp^3	тетраэдр		$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	dsp^2	квадрат		$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
5	$sp^3d(z^2)$	тригональная бипирамида		$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
5	$sp^3d(x^2y^2)$	тетрагональная пирамида		$[\text{MnCl}_5]^{3-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	sp^3d^2 , d^2sp^3	октаэдр		$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
7	sp^3d^3	пентагональная бипирамида		$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

Если координационное число принимает большее значение, то конфигурация комплекса сильно усложняется, причем возможно существование нескольких координационных многогранников, взаимно превращающихся друг в друга.

Рассмотрим образование некоторых комплексов с позиций ТВС. Например, катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ включает комплексообразователь цинк(II).

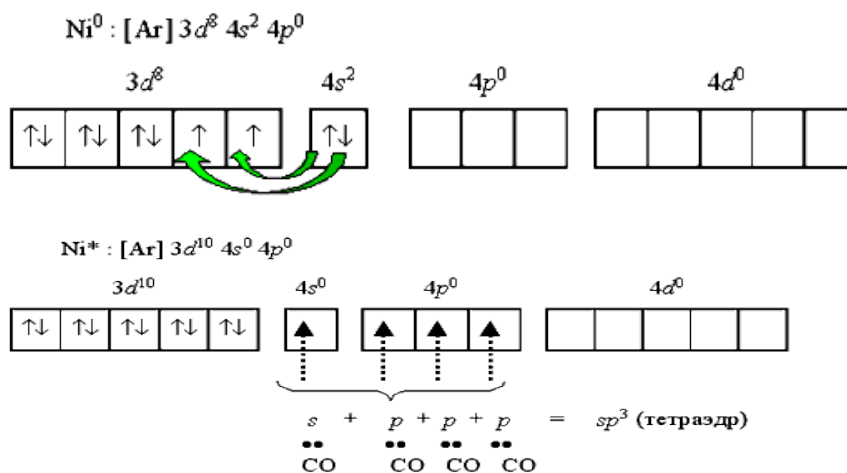
Электронная оболочка этого условного иона имеет формулу $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$ и может быть условно изображена так: Вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали атома цинка(II) образуют четыре



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.

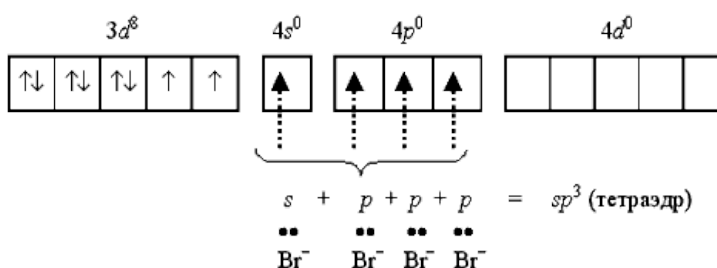
Рассмотрим другой пример - тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Напишем электронную формулу валентного уровня комплексообразователя.

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.



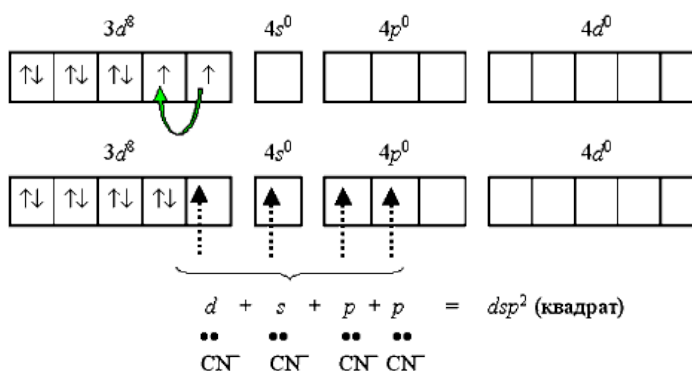
Так построен **тетраэдрический диамагнитный** комплекс тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ($\text{КЧ} = 4$), который характеризуется значительной устойчивостью.

Если комплексообразователем служит никель(II) с электронной конфигурацией $[\text{Ar}] 3d^8 4s^0 4p^0$, то необходимость 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 тетрабромоникколат(II)-ион $[\text{NiBr}_4]^{2-}$.

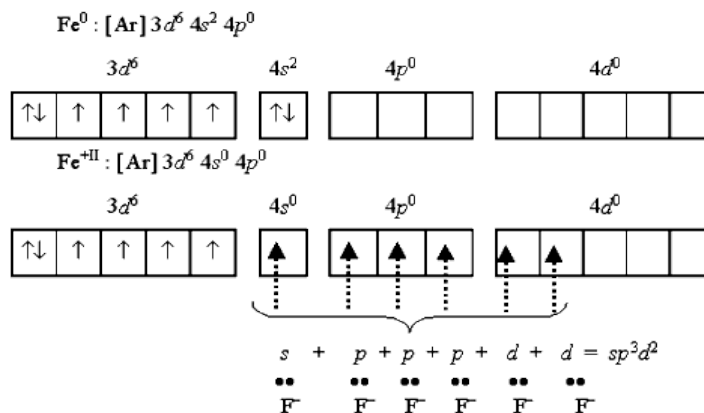
Однако при объединении двух электронов $3d$ -подуровня в пару, и превращении одной из орбиталей этого подуровня в вакантную меняется и тип гибридизации, и характеристика получаемого комплекса.



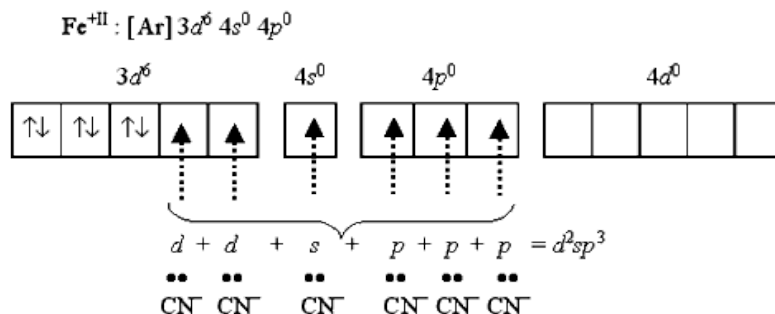
Тип гибридизации dsp^2 и плоскочадратная форма комплекса реализуются при образовании устойчивого **диамагнитного** комплекса тетрацианоникколат(II)-иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (КЧ = 4).

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). Например, при рассмотрении комплексов железа(II) обнаруживаются и внешнеорбитальные, и внутриорбитальные комплексы.

Приведенная схема показывает, как образуются **парамагнитный высокоспиновый** октаэдрический гексафтороферрат(II)-ион $[\text{FeF}_6]^{4-}$



и **диамагнитный низкоспиновый** октаэдрический 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.

Теория кристаллического поля пришла на смену теории валентных связей в 40-х годах XX столетия. В чистом виде она сейчас применяется мало, так как не может объяснить образование ковалентных связей в комплексных соединениях и совершенно не учитывает истинного состояния лигандов (например, их действительных размеров) даже в случае взаимодействий, близких к чисто электростатическим. Уже с середины 50-х годов упрощенная теория кристаллического поля была заменена усовершенствованной **теорией поля лигандов**, учитывающей ковалентный характер химических связей между комплексообразователем и лигандом.

Рассмотрим основные понятия **теории кристаллического поля**, которая, как и теория валентных связей, все еще сохраняет свое значение для качественного (а для комплексов 3d-металлов и количественного) описания химических связей в комплексных соединениях из-за большой простоты и наглядности.

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 или диполей**. Реальный объем лиганда теорией во внимание не принимается.

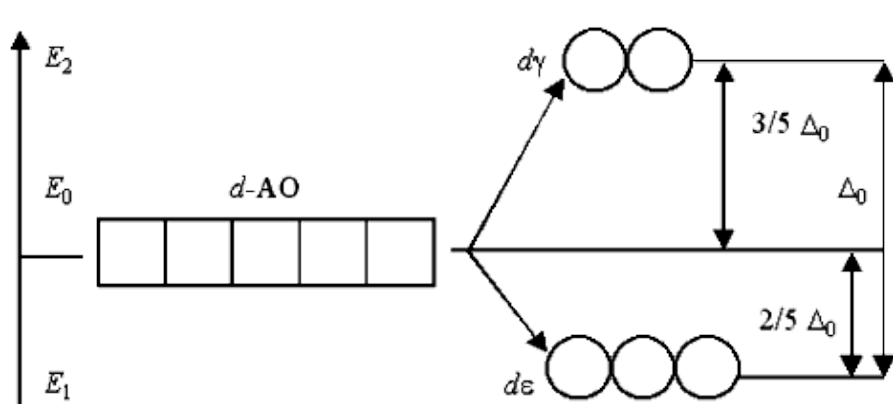
Лиганды, как точечные заряды, создают вокруг комплексообразователя **электростатическое поле** “кристаллическое поле”, (если рассматривать кристалл комплексного соединения), или **поле лигандов**, в котором энергетические уровни комплексообразователя и, прежде всего *d*-подуровни, **расщепляются**, и 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 H₂O, NH₃, CO и другие, их рассматривают как **диполи**, ориентированные отрицательным зарядом к комплексообразователю.

Рассмотрим **случай октаэдрического расположения лигандов** (например, [CoF₆]³⁻ или [Co(NH₃)₆]³⁺). В центре октаэдра находится атом-комплексообразователь с электронами на *d*-атомных орбиталях, а в его вершинах – лиганды в виде точечных отрицательных зарядов (например, ионы F⁻ или полярные молекулы типа NH₃). В условном ионе M^{z+}, не связанном с лигандами, энергии всех пяти *d*-АО одинаковы (т.е. атомные орбитали пятикратно **вырожденные**).

Однако в октаэдрическом поле лигандов *d*-АО комплексообразователя попадают в **неравноценное** положение. Атомные орбитали *d*(z²) и *d*(x²-y²), вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандам. 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**. 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 комплексо-

образователя, 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_ϵ и d_γ . Разность энергий двух новых подуровней d_ϵ и d_γ получила название параметра расщепления Δ_0 :

$$E_2 - E_1 = \Delta_0$$



Расположение двух новых энергетических подуровней d_ϵ и d_γ по отношению к исходному (d -АО) на энергетической диаграмме несимметрично: $(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1)$.

Квантовомеханическая теория требует, чтобы при полном заселении новых энергетических уровней электронами общая энергия осталась без изменения, т.е. она должна остаться равной E_0 . Иначе говоря, должно выполняться равенство

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1),$$

где 4 и 6 – **максимальное** число электронов на d_ϵ и d_γ -АО. Из этого равенства следует, что $(E_2 - E_0) / (E_0 - E_1) = 3/2$ и $(E_2 - E_1) / (E_0 - E_1) = 5/2$, или

$$\Delta_0 / (E_0 - E_1) = 5/2, \text{ откуда } (E_0 - E_1) = 2/5 \Delta_0.$$

Размещение каждого электрона из шести максимально возможных на d_ϵ -орбитали вызывает **уменьшение (выигрыш) энергии** на $2/5 \Delta_0$. Наоборот, размещение каждого электрона из четырех возможных на d_γ -орбитали вызывает **увеличение (затрату) энергии** на $3/5 \Delta_0$.

Если заселить электронами d_ϵ и d_γ -орбитали полностью, то никакого выигрыша энергии не будет, но если исходная d -АО заселена только частично и содержит от 1 до 6 электронов, и эти электроны размещаются только на d_ϵ -АО, то мы получим выигрыш энергии. Выигрыш энергии за счет преимущественного заселения электронами d_ϵ -АО называют **энергией стабилизации комплекса полем лигандов**.

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 .

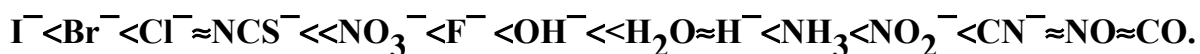
Определение параметра расщепления, как правило, основано на спектроскопических исследованиях. Длины волн полос поглощения комплексов λ в кристаллическом состоянии или в растворе, обусловленные переходом электронов с d_ϵ - на d_γ -АО, связаны с параметром расщепления Δ_0 следующим образом:

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

где h - постоянная Планка; c - скорость света. Единица измерения Δ_0 – та же, что у волнового числа ν - см^{-1} , что приблизительно отвечает 12 Дж/моль.

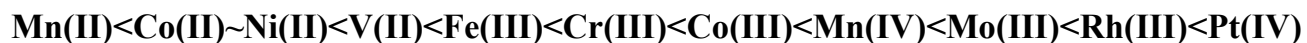
Параметр расщепления Δ_0 зависит: от того, какое поле создает данный лиганд – сильное или слабое, чем сильнее поле лигандов, чем больше значение Δ_0 .

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



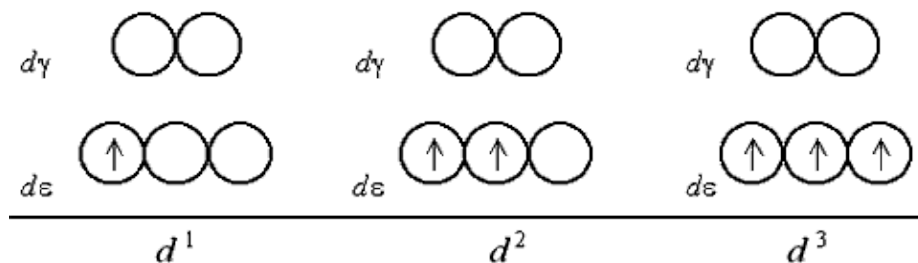
Зависит энергия стабилизации кристаллическим полем и от природы и заряда комплексобразователя - с увеличением заряда ядра атома Δ_0 растет; от степени окисления комплексобразователя - с ростом степени окисления комплексобразователя значение Δ_0 увеличивается.

Значения Δ_0 растут для ионов металлов в ряду



Рассмотрим распределение электронов по d_ϵ и d_γ орбиталям в октаэдрическом поле лигандов. Заселение d_ϵ и d_γ орбиталей происходит в полном соответствии с правилом Гунда и принципом Паули.

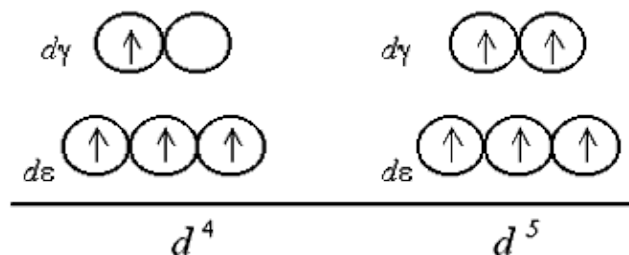
При этом независимо от значения параметра расщепления первые три электрона занимают квантовые ячейки d_ϵ -подуровня:



Если число электронов на d -подуровне комплексобразователя больше трех, для размещения их по расщепленным подуровням появляется две возможности. При низком значении параметра расщепления (слабое поле лигандов)

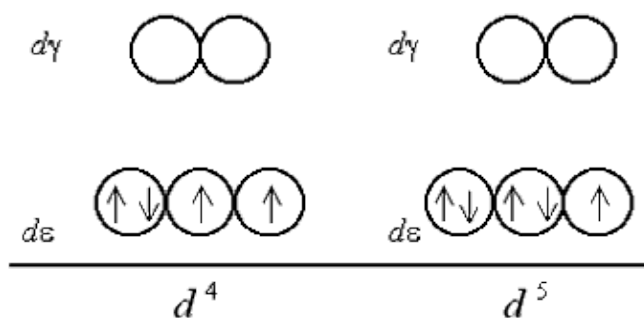
электроны преодолевают энергетический барьер, разделяющий d_ϵ и d_γ орбитали; 4-ый, а затем и 5-ый электроны заселяют квантовые ячейки d_γ -подуровня

**Слабое поле
Высокоспиновое
состояние**



При сильном поле лигандов и высоком значении Δ_0 заселение $4^{\text{БМ}}$ и $5^{\text{БМ}}$ электронном $d\gamma$ -подуровня исключено; происходит заполнение $d\varepsilon$ -орбиталей.

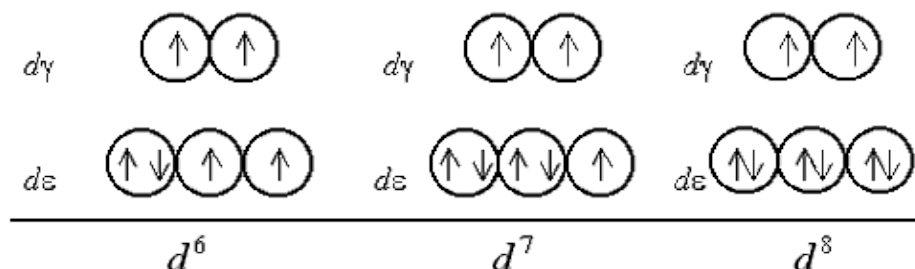
**Сильное поле
Низкоспиновое
состояние**



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.

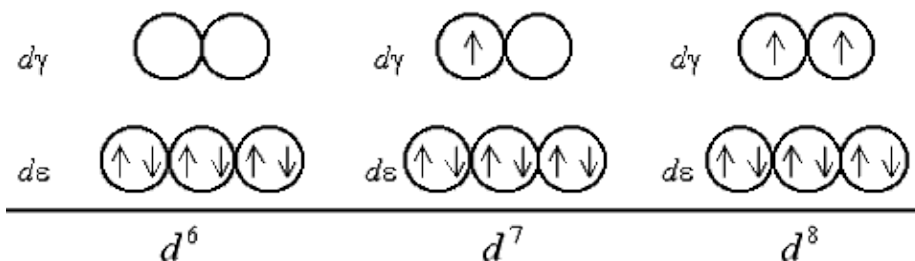
Шестой, седьмой и восьмой электроны в случае слабого поля оказываются снова на $d\varepsilon$ -подуровне, дополняя конфигурации до электронных пар (одной в случае d^6 , двух – d^7 и трех – d^8):

**Слабое поле
лигандов**



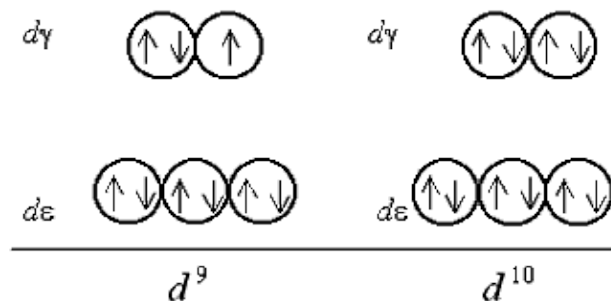
В случае сильного поля лигандов шестой электрон заселяет $d\varepsilon$ -АО, приводя к диамагнетизму комплекса, после чего седьмой и восьмой электроны поступают на $d\gamma$ -подуровень:

**Сильное поле
лигандов**



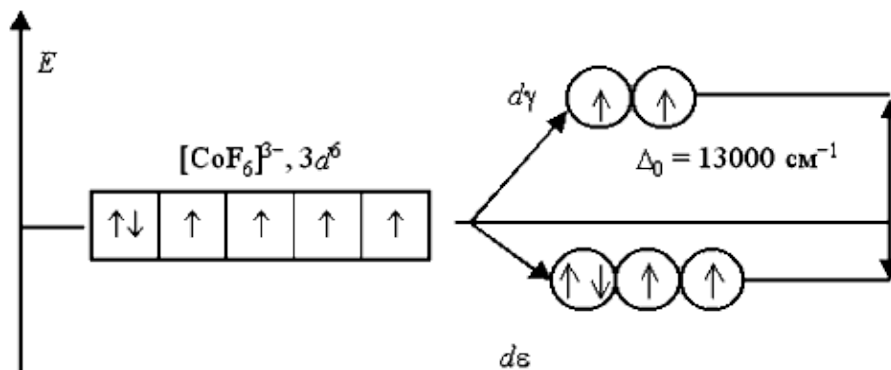
Очевидно, при восьмиэлектронной конфигурации различия в строении между комплексами с лигандами слабого и сильного поля исчезают.

**Сильное и слабое
поле лигандов**



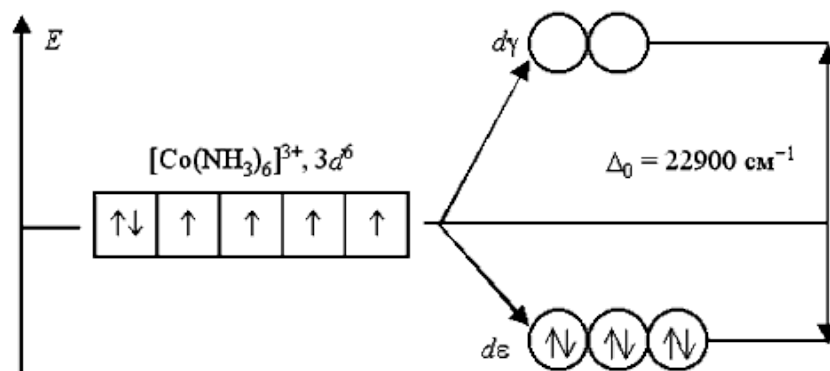
Заселение орбиталей девятым и десятым электроном также не различается для комплексов обоих типов.

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 спектрохимическом ряду, аммиак относится к числу лигандов сильного поля, а фторид-ион – слабого поля. Следовательно, заселение электронами атомных орбиталей в данных комплексах происходит по схеме:



В анионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ лиганды F^- создают слабое кристаллическое поле, 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, 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.

Однако наиболее общий подход к объяснению образования комплексных соединений дает **теория молекулярных орбиталей (МО)**, которая в настоящее время превалирует над всеми остальными. Метод молекулярных орбиталей предусматривает и чисто электростатическое взаимодействие при отсутствии перекрывания атомных орбиталей, и всю совокупность промежуточных степеней перекрывания.

ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди комплексных соединений, так же как и в органической химии, широко распространено явление **изомерии**. Под изомерией понимают способность веществ образовывать несколько соединений одинакового состава, отличающихся взаимным расположением атомов в молекуле, а следовательно, различных по свойствам.

У комплексных соединений явление изомерии обусловлено:

- различиями в строении и координации лигандов
- различиями в строении внутренней координационной сферы
- разным распределением частиц между внутренней и внешней сферой.

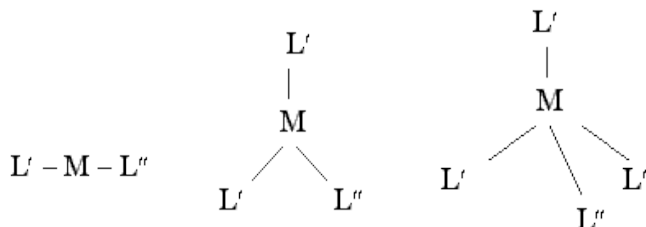
Изомерия лигандов подразделяется на связевую (которая определяется разным типом координации одного и того же лиганда), и собственно изомерию лиганда.

Примерами связевой изомерии может служить существование нитро- и нитрито-комплексов кобальта(III) состава $K_3[Co(NO_2)_6]$ и $K_3[Co(ONO)_6]$, в которых координация лиганда NO_2^- осуществляется, соответственно, через атом азота или атом кислорода. Другой пример – координация тиоцианат-иона NCS^- через атом азота или через атом серы, с образованием тиоцианато-N- или тиоцианато-S-комплексов.

Кроме того, лиганды сложного строения (например, аминокислоты) могут сами по себе образовывать изомеры, координация которых ведет к образованию комплексов одинакового состава с разными свойствами.

Геометрическая изомерия вызвана неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга. Необходимым условием геометрической изомерии является наличие во внутренней координационной сфере не менее двух различных лигандов. Геометрическая изомерия проявляется преимущественно у комплексных соединений, имеющих октаэдрическое строение, строение плоского квадрата или тетраэдра.

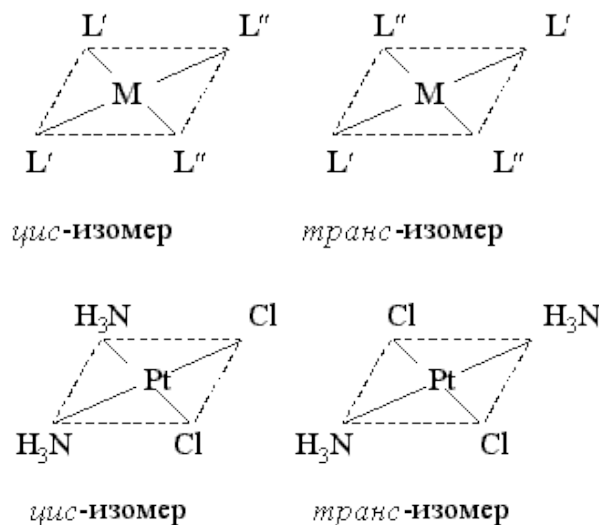
Комплексные соединения с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением геометрических изомеров не имеют, поскольку места расположения лигандов двух разных видов вокруг центрального атома равноценны



Комплексы, имеющие строение плоского квадрата, при наличии двух разных лигандов L' и L'' уже могут иметь два изомера :

Для различия геометрических изомеров к названию комплексных соединений добавляют приставку **цис-**, если одинаковые по составу лиганды занимают **соседнее положение по отношению к комплексообразователю**, или **транс-**, когда лиганды **находятся в противоположных положениях**.

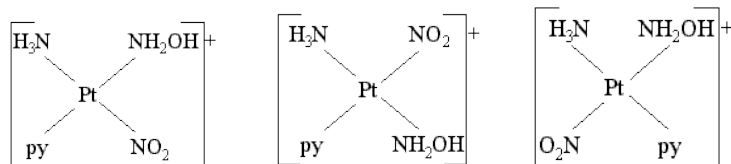
Примером комплексного соединения, имеющего *цис-* и *транс-* изомеры, может служить дихлородиаминоплатина(II):



Отметим, что комплексное соединение состава $[ML'_3L'']$ со структурой плоского квадрата не может иметь изомеров: положение лиганда L'' равновероятно в любом углу квадрата. Когда же появляется два разных лиганда, то уже возможно существование двух изомеров (*цис-* и *транс-*), отличающихся по свойствам. Так, *цис*-дихлородиаминоплатина(II) – оранжево-желтые кристаллы, хорошо раство-

римые в воде, а *транс*-дихлородиаминоплатина(II) – кристаллы бледно-желтого цвета, растворимость которых в воде несколько хуже, чем у *цис*-изомера.

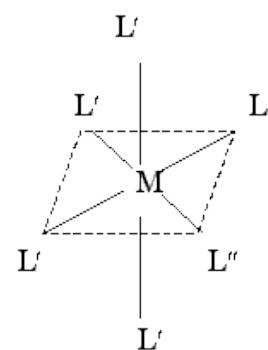
С увеличением числа различных лигандов во внутренней сфере растет число геометрических изомеров. Для хлорида нитро(гидроксиламин)аммин-(пиридин)-платины(II) $[\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{NO}_2)]\text{Cl}$ получены все три изомера:



Октаэдрические комплексы могут иметь множество изомеров. Если в комплексном соединении такого рода все шесть лигандов одинаковы ($[\text{ML}_6]$) или отличается от всех остальных только один ($[\text{ML}'_5\text{L}'']$), то возможность различного расположения лигандов по отношению друг к другу отсутствует.

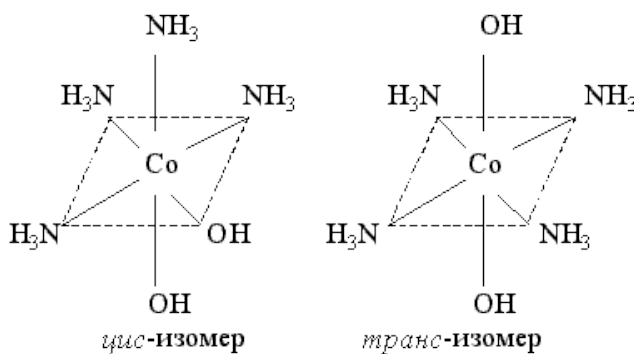
Например, у октаэдрических соединений $[\text{ML}'_5\text{L}'']$ любое положение лиганда L'' по отношению к остальным пяти лигандам L' будет равноценным и поэтому изомеров здесь не должно быть.

Появление **двух** лигандов L'' в **октаэдрических** комплексах приведет к возможности существования **двух геометрических изомеров**. В этом случае появляются два различных способа расположения лигандов L'' друг относительно друга.



Например, катион дигидроксо-тетраамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$ имеет два изомера:

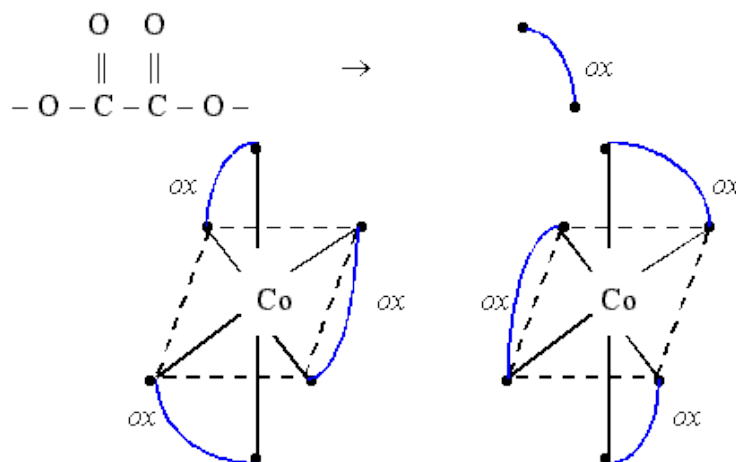
При попытке найти какое-нибудь еще взаимное расположение лигандов H_3N и OH^- , которое отличалось бы от указанных выше, мы всегда придем к строению одного из уже приведенных.



При увеличении в комплексе числа лигандов, имеющих разный химический состав, число геометрических изомеров быстро растет. У соединений типа $[\text{ML}'_2\text{L}''_2\text{L}'''\text{L}'''']$ будет четыре изомера, а у соединений типа $[\text{ML}'\text{L}''\text{L}'''\text{L}''''\text{L}'''''\text{L}''''']$, содержащих шесть разных лигандов, число геометрических изомеров достигает 15. Геометрические изомеры существенно отличаются по физико-химическим свойствам, таким как цвет, растворимость, плотность, кристаллическая структура.

Оптическая изомерия связана со способностью некоторых комплексных соединений существовать в виде двух форм, не совмещаемых в трехмерном пространстве и являющихся **зеркальным отображением** друг друга, как левая рука и правая. Поэтому оптическую изомерию называют иногда еще **зеркальной изомерией**.

Например, темно-зеленые кристаллы тригидрата триоксалаатокобальтата(III) аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ существуют в виде двух оптических изомеров, комплексный анион которых имеет октаэдрическое строение. Поскольку полное изображение бидентатного оксалатного лиганда неудобно, его часто обозначают в виде дуги, соединяющей вершины октаэдра:



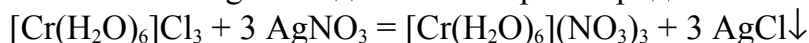
Как видно из схемы, расположение лигандов в оптических изомерах комплексного аниона $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ таково, что анионы соотносятся между собой как предмет и его зеркальное изображение. Как бы мы не повернули анионы, их составные части никогда полностью не совпадут, так же как не совпадает левая рука с правой. Оптические изомеры отличаются тем, что их растворы способны вращать плоскость поляризации светового луча. Один изомер вращает плоскость поляризации влево и поэтому называется *L*-изомером, другой – вправо и называется *D*-изомером.

По своим физико-химическим свойствам **оптические изомеры** практически не отличаются друг от друга, и их разделение представляет собой очень трудную технологическую задачу. Явление оптической изомерии чаще всего встречается у комплексных соединений с координационным числом 6 и 8.

Сольватная (гидратная) изомерия заключается в различном распределении молекул растворителя между **внутренней** и **внешней** сферами комплексного соединения, в различном характере химической связи молекул воды с центральным атомом.

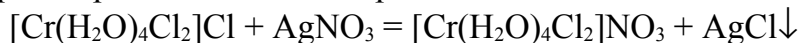
Классическим примером гидратной изомерии является существование трех изомерных гидратов хлорида хрома(III) (в кристаллической фазе) с общей формулой $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Первый изомер, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквахрома(III) – представляет собой кристаллы серо-сиреневого цвета, которые при растворении в воде образуют фиолетовый раствор. Такую окраску раствору придают катионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Из раствора под действием ионов Ag^+ осаждаются все три хлорид-аниона:



Второй изомер – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, моногидрат хлорида хлоропентааквахрома(III), придает раствору голубовато-зеленый цвет, а ионы Ag^+ осаждают только два хлорид-иона: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2 + 2\text{AgCl} \downarrow$

Наконец, *третий изомер* – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дигидрат хлорида дихлоротетрааквахрома(III), окрашивает раствор в темно-зеленый цвет, а ионы Ag^+ осаждают из его раствора только один хлорид-ион:



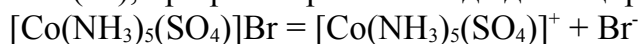
При высушивании два последних изомера теряют внешнесферную воду. Можно добиться постепенного взаимного перехода изомеров, изменяя pH либо температуру раствора. При этом введение избытка кислоты и охлаждение способствуют образованию первого изомера, а нагревание – переходу ко второму и третьему изомеру.

Ионная изомерия связана с различным распределением заряженных лигандов между **внешней** и **внутренней** сферами комплексного соединения.

Ионные изомеры по-разному диссоциируют в водном растворе. Так, сульфат бромопентаамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ при растворении в воде диссоциирует на ионы:



При добавлении к такому раствору AgNO_3 осадка бромида серебра не образуется. Ионный изомер упомянутого выше комплекса, бромид сульфатопентаамминкобальта(III), при растворении в воде диссоциирует иначе:



Из этого раствора при добавлении AgNO_3 выделяется осадок AgBr .

Другой пример ионных изомеров – бромид дихлоротетраамминплатины(IV) и хлорид дибромотетраамминплатины(IV): $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ

В растворах комплексных соединений могут происходить разнообразные сложные превращения, определяемые природой как самого комплексного соединения, так и растворителя. Это, во-первых, **диссоциация** на **комплексные** и **внешнесферные** ионы, затем – **диссоциация** комплексного иона или нейтрального комплекса, сопровождаемая **замещением лиганда** во внутренней сфере на молекулы растворителя. Кроме того, комплексы могут участвовать в разнообразных **окислительно-восстановительных процессах**, если в состав комплексного иона или растворителя входят ионы или молекулы с ярко выраженными окислительными или восстановительными свойствами.

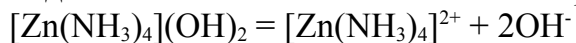
Комплексные соединения можно условно разделить на две большие группы: **электролиты** и **неэлектролиты**. К неэлектролитам относят прежде всего внутрикомплексные соединения (или хелаты), затем – карбонилы металлов и π -комплексы и некоторые другие.

Растворимые комплексные соединения, не имеющие внешней сферы, ведут себя в растворах как слабые электролиты.

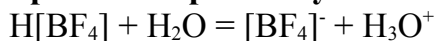
Комплексные соединения, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются **диссоциации** на **комплексный ион** и **ионы внешней сферы**. Они ведут себя в разбавленных растворах как **сильные электролиты**: диссоциация протекает моментально и практически нацело. Например:



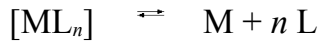
Если во внешней сфере комплексного соединения находятся гидроксид-ионы, то это соединение – **сильное основание**. Например:



Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода (типа гексафторосиликата водорода или тетрафторобората водорода) в водном растворе **нацело подвергаются протолизу**. Они являются **сильными кислотами**:



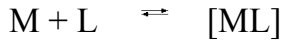
Однако на отщеплении внешнесферных ионов процесс электролитической диссоциации не заканчивается. Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются **обратимой электролитической диссоциации**, уже как **слабые электролиты**, по схеме:



Такая диссоциация протекает **ступенчато**: лиганды удаляются из внутренней сферы постепенно, один за другим (точнее, происходит реакция замещения лиганда на молекулы растворителя - воды).

Для упрощения записи в качестве примера взят незаряженный комплекс, а продукт диссоциации представлен в негидратированном виде.

Аналогичным образом происходит и обратный процесс-образование комплекса. Сначала во внутренней сфере появляется один лиганд, затем второй и так далее:



.....



Процесс комплексообразования завершается, когда число присоединившихся моновалентных лигандов L станет равным **координационному числу** комплексообразователя M. При этом устанавливается динамическое равновесие, поскольку наряду с **образованием комплексов** идет и их **диссоциация**.

Состояние равновесия реакций комплексообразования можно охарактеризовать **ступенчатой константой образования** $K_i(\text{обр})$ комплекса, а именно:



Для n -ой ступени комплексообразования ступенчатая константа образования K_n равна:



Существует и другой способ описания равновесия при комплексообразовании – с помощью **полных (или суммарных) констант образования** данного комплекса $\beta_i(\text{обр})$:



.....



Полная константа образования комплекса $\beta_n(\text{обр})$ характеризует устойчивость комплексного соединения: чем больше значение $\beta_n(\text{обр})$, тем более устойчив комплекс данного состава. Например, сравнивая константы образования катиона диамминсеребра(I) и дицианоаргентат(I)-иона:



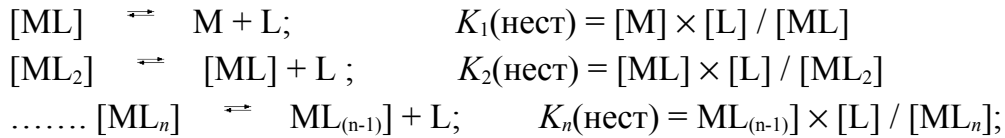
сделаем очевидный вывод о значительно большей прочности второго комплекса – аниона $[Ag(CN)_2]^-$ поскольку, судя по большему значению константы образования, равновесие в реакции (2) сильнее смещено вправо, чем в (1).

Индекс n у константы образования комплекса равен координационному числу центрального атома.

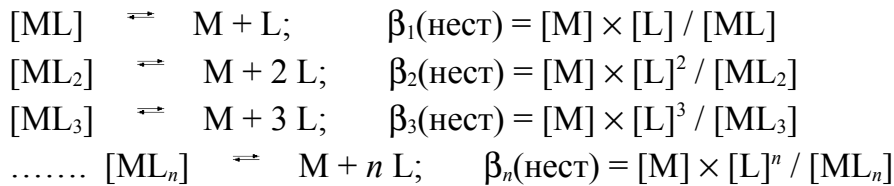
Величина $\beta_n(\text{обр})$ связана со ступенчатыми константами образования $K_i(\text{обр})$ соотношением: $\beta_n(\text{обр}) = K_1(\text{обр}) \times K_2(\text{обр}) \times K_3(\text{обр}) \times \dots \times K_n(\text{обр})$

Полная константа образования дает возможность судить об отсутствии склонности комплекса к полной диссоциации, а **ступенчатая константа** образования свидетельствует об устойчивости промежуточных форм комплексных ионов или нейтральных комплексов.

Если вместо равновесия в реакциях образования комплексов рассматривать обратный процесс – реакции **диссоциации** комплексов (или реакции обмена лигандов на молекулы растворителя), то соответствующие константы будут носить название ступенчатых **констант нестойкости** комплексов:



и общих (суммарных) **констант нестойкости** комплексов:

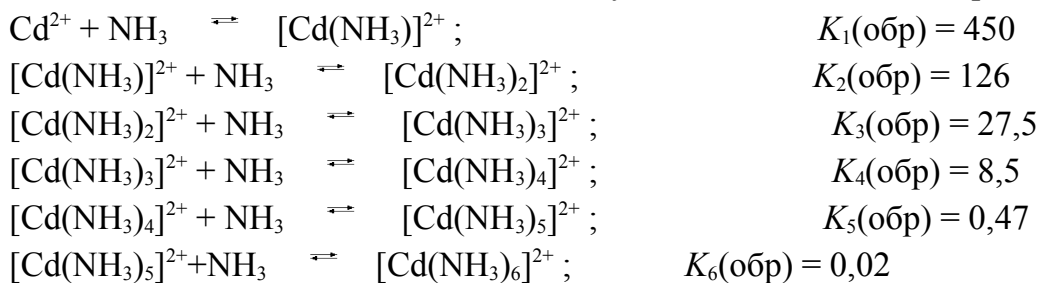


Ступенчатые и общие константы образования и нестойкости комплексов соотносятся друг с другом как обратные величины:

$$\beta_n(\text{обр}) = 1 / \beta_n(\text{нест}); K_n(\text{обр}) = 1 / K_n(\text{нест}),$$

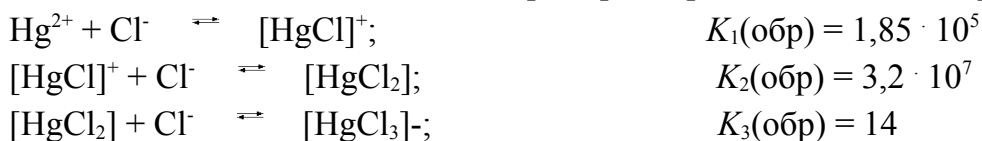
поэтому для сравнения прочности комплексов могут использоваться справочные данные как по значениям констант образования, так и констант нестойкости. (См. приложение).

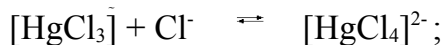
Как правило, ступенчатые константы образования **уменьшаются** по мере возрастания числа лигандов. Например, взаимодействие такого комплексообразователя, как ион Cd^{2+} , с молекулами аммиака, выполняющими функции лиганда, протекает поэтапно, с постепенным уменьшением значения ступенчатой константы образования:



Среди причин закономерного уменьшения значений ступенчатых констант образования с увеличением числа лигандов прежде всего выделяют **возрастание пространственных затруднений** в размещении вокруг комплексообразователя все большего числа лигандов и **электростатическое отталкивание** одноименно заряженных лигандов.

Однако бывают и исключения, например, хлоридные комплексы ртути(II).



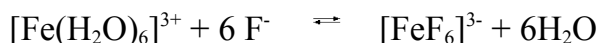


$$K_4(\text{обр}) = 10$$

Примеры образования и разрушения комплексов

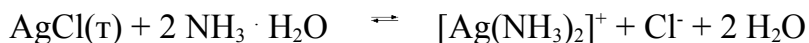
Рассмотрим некоторые примеры образования и разрушения комплексных соединений в растворе.

При растворении фторида калия в желтом растворе FeCl_3 наблюдается **обесцвечивание** последнего вследствие образования **очень прочного гексафтороферратного аниона**:



В этой реакции комплексообразования происходит замещение в комплексных аквакатионах слабо связанных с комплексообразователем молекул воды на фторид-ионы с образованием очень устойчивого комплексного аниона.

При добавлении водного раствора аммиака к белому осадку хлорида серебра(I) образуется бесцветный **устойчивый ион** диамминсеребра (I), при этом осадок AgCl **растворяется**:



В этом случае концентрация ионов Ag^+ , присутствующих в насыщенном растворе AgCl за счет фазового равновесия

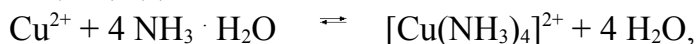


будет уменьшаться из-за их связывания в виде довольно прочных комплексных катионов диамминсеребра(I) с $\beta_2(\text{обр})$, равной $1,6 \cdot 10^7$. В результате произведение концентраций Ag^+ и Cl^- становится ниже значения произведения растворимости AgCl , и осадок растворяется.

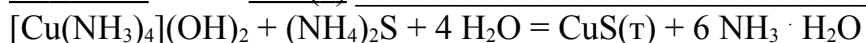
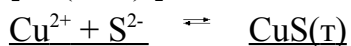
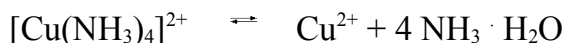
Голубой осадок гидроксида меди(II) под действием водного раствора аммиака также переходит в **растворимое комплексное соединение** синего цвета:



так как ион меди(II) образует очень **прочный комплексный катион** состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, с константой образования $\beta_2(\text{обр})$, равной $7,9 \cdot 10^{12}$. Процесс образования комплекса отвечает следующим реакциям:

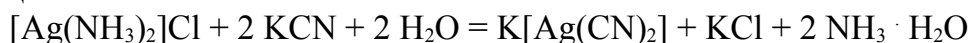


В растворе, содержащем комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, концентрация катионов Cu^{2+} весьма мала и недостаточна для достижения значения **произведения растворимости** гидроксида меди(II) ($\text{ПР} = 5,6 \cdot 10^{-20}$). Но при добавлении к раствору $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ раствора сульфида аммония **выпадает** черный осадок CuS ($\text{ПР}=1,4 \cdot 10^{-36}$), а комплексный ион разрушается:



Следовательно, концентрация ионов Cu^{2+} , образующихся при диссоциации комплекса – иона тетраамминмеди(II), является достаточной для достижения **произведения растворимости** сульфида меди(II). Сульфид-ионы **связывают** ионы меди в осадок, практически нерастворимый в воде, концентрация Cu^{2+} понижается, и равновесие диссоциации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ **смещается** вправо, что приводит в конечном счете к **разрушению** комплекса.

Образование одного **более прочного** комплексного соединения может привести в полной **диссоциации** и **разрушению** другого, **менее прочного** комплекса. Например, реакция:



является **практически необратимой** из-за большого значения **константы образования** дицианоаргентат(I)-иона. Полные константы образования катиона диамминсеребра(I) и дицианоаргентат(I)-иона равны соответственно $1,6 \cdot 10^7$ и $7,1 \cdot 10^{19}$. Это значит, что комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ намного прочнее, чем $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Из приведенных примеров видно, что возможность образования комплексного соединения в значительной мере зависит от значения полной константы образования β_n . Чем оно больше, тем меньше в растворе свободных ионов комплексообразователя, тем прочнее, устойчивее к воздействию других веществ будет данный комплекс.

Устойчивость комплексных соединений зависит от **прочности химической связи** между комплексообразователем и лигандами, поэтому в зависимости от природы последних значение константы образования меняется в широких пределах.

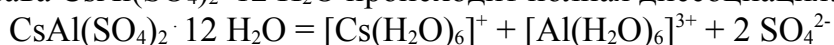
Результаты многочисленных исследований показали, что устойчивость комплексных соединений в ряду комплексообразователей **марганец(II) – железо(II) – кобальт(II) – никель(II) – медь(II)** увеличивается, независимо от природы лиганда и координационного числа. Это так называемый “естественный порядок устойчивости”.

Только в немногих случаях обнаружены отклонения от этого ряда. Расположить подобным образом другие комплексообразователи оказалось невозможным.

При кристаллизации из раствора смеси некоторых солей с одинаковыми анионами образуются так называемые **двойные соли**. Так, при охлаждении водного раствора, содержащего хлориды калия и магния, кристаллизуется **карналлит** – двойная соль состава $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, которая в водном растворе диссоциирует согласно уравнению реакции:



Точно также при растворении в воде двойной соли – **алюмоцезиевых квасцов** состава $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ происходит полная диссоциация:



И в растворе, и в кристаллическом состоянии (в узлах кристаллической решетки) у этого соединения обнаруживаются аквакомплексы $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Поэтому координационную формулу этого соединения следует записывать как $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, а называть его сульфатом гексаакваалюминия-гексааквацезия. Что же касается карналлита, его точное название хлорид гексааквамагния-калия, а формула – $\text{K}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

В то же время при охлаждении водного раствора, содержащего хлориды калия и меди(II), кристаллизуется соединение, которое и в кристаллическом состоянии, и в растворе содержит комплексный анион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, полная константа образования $\beta_4(\text{обр})$ которого равна $1,6 \cdot 10^5$. Следовательно, формулу кристаллизующегося в этом случае соединения надо записывать как $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ – тетрахлокоупрат(II) калия.

Таким образом, различие между комплексными соединениями и двойными солями состоит в том, что последние не координируют или очень слабо координируют анионные лиганды, и носит чисто количественный характер – они отличаются по значениям полных констант образования.

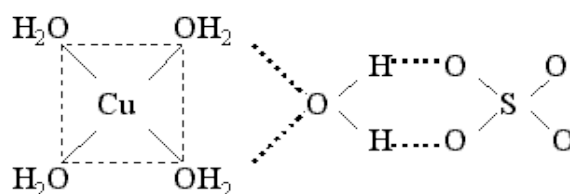
ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Наиболее распространенной в настоящее время является классификация комплексных соединений по характеру координируемых лигандов. Однако эта классификация в полной мере применима только для тех комплексных соединений, внутренняя сфера которых состоит из одинаковых лигандов. Тем не менее, она позволяет объединить комплексы в определенные группы по общности методов синтеза и некоторых физико-химических свойств.

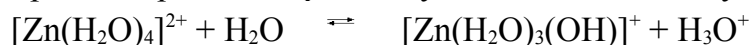
Аквакомплексы представляют собой ионы или молекулы, в которых лигандами служат молекулы воды. В водных растворах солей почти все ионы существуют в виде акваионов, например, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. При кристаллизации таких солей из водных растворов вода остается связанной с комплексообразователем: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

К аквакомплексам относятся многие кристаллогидраты, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (иначе- $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ (иначе- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). У некоторых кристаллогидратов часть молекул воды входит во внутреннюю, а остальные находятся во внешней сфере и связываются с внешнесферными ионами.

Например, пентагидрат сульфата меди(II)- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и гептагидрат сульфата никеля(II) - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержат аквакомплексы - катион тетрааквамеди(II) и катион гексаакваникеля(II) и слабо связанную внешнесферную молекулу воды, которая объединяет катионы и анионы посредством водородных связей.



Все аквакатионы, за исключением тех, которые образованы щелочными и щелочноземельными элементами (а также Ag^+ и Tl^+), являются катионными кислотами, в водном растворе подвергаются протолизу и создают кислотную среду:



Кислотные свойства аквакомплексов выражены тем сильнее, чем выше степень окисления атома-комплексообразователя.

Гидроксокомплексы - комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксид-ионы OH^- . Гидроксокомплексы образуются в реакциях гидролиза из аквакомплексов:



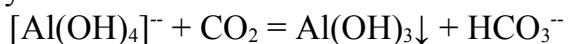
либо при растворении амфотерных гидроксидов в водных растворах гидроксидов щелочных металлов:

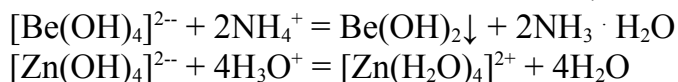


Водные растворы гидроксокомплексов имеют щелочную реакцию:

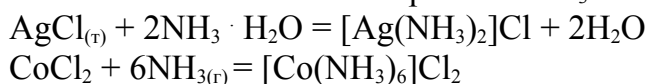


Гидроксокомплексы устойчивы только в **сильнощелочных** растворах. В нейтральной, а тем более в кислой среде, а также при нагревании растворов они разрушаются:

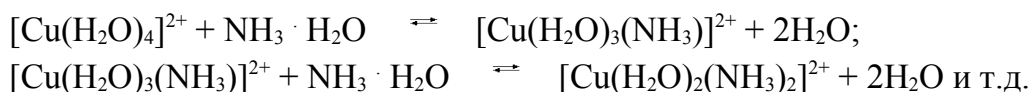




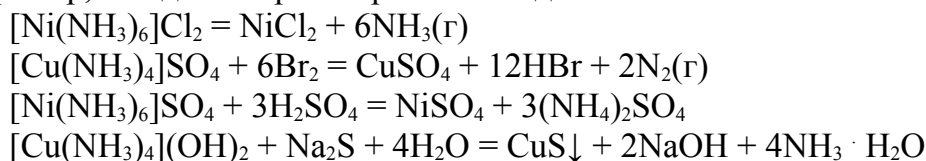
Аммиакаты - это комплексные соединения, в которых функции лигандов выполняют молекулы NH_3 . Более точное название комплексов, содержащих **аммиак** во внутренней сфере - **аминокомплексы**; однако молекулы NH_3 могут находиться не только во внутренней, но и во внешней сфере соединения - аммиаката. Аммиачные комплексы обычно получают при взаимодействии солей или гидроксидов металлов с **аммиаком** в водных или неводных растворах, либо обработкой тех же солей в кристаллическом состоянии газообразным NH_3 :



Образование аминокомплексов в водных растворах происходит путем последовательного замещения молекул воды во внутренней сфере аквакомплексов на молекулы аммиака:

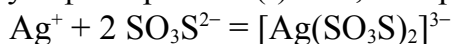


Аммиакаты **разрушаются** при любых воздействиях, которые удаляют (при нагревании) или разрушают (действием окислителя) молекулу аммиака, переводят аммиак в кислотной среде в катион аммония, либо связывают центральный атом комплекса, например, в виде малорастворимого осадка:

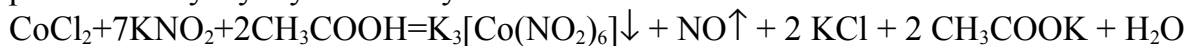


Ацидокомплексы. В ацидокомплексах лигандами служат **анионы** кислот, органических и неорганических: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- и др. Эту группу комплексных соединений можно подразделить на две части: комплексы с **кислородсодержащими** лигандами и комплексы с **бескислородными** (преимущественно галогенидными или псевдогалогенидными) лигандами.

Например, к ацидокомплексам с кислородсодержащими лигандами относятся ди-тиосульфатоаргентат(І)-ион, который получается по обменной реакции:

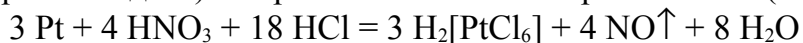


и гексанитрокобальтат(ІІІ)-ион, который осаждается в виде мелких желтых кристаллов калиевой соли при смешивании растворов, содержащих хлорид кобальта(ІІ), нитрит калия и уксусную кислоту:



В этой окислительно-восстановительной реакции происходит изменение степени окисления кобальта от +ІІ до +ІІІ. Реакция используется для определения примеси калия в солях натрия.

Примерами ацидокомплексов с бескислородными лигандами могут служить гексахлороплатинат(ІV) калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и гексацианоферрат(ІІ) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Платина химически растворяется в смеси концентрированных азотной и соляной кислот ("царской водке") с образованием гексахлороплатината(ІV) водорода $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$:

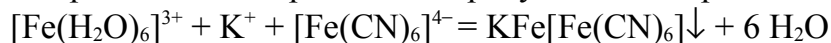


Гексахлороплатинат(IV) водорода был первым реагентом, с применения которого началась аналитическая химия калия, рубидия и цезия, поскольку гексахлороплатинаты(IV) этих элементов $K_2[PtCl_6]$, $Rb_2[PtCl_6]$ и $Cs_2[PtCl_6]$ малорастворимы в воде.

Гексацианоферрат(II) калия образуется по реакции:

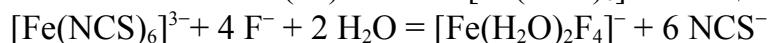


Из водного раствора гексацианоферрат(II) калия выделяется в виде желтых кристаллов состава $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$. Это соединение широко используется в аналитической практике для определения присутствия в образцах катионов железа(III):

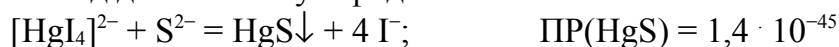


Продуктом этой реакции является малорастворимый гексацианоферрат(II) железа(III)-калия $KFe[Fe(CN)_6]$ ярко-синего цвета.

Для разрушения ацидокомплексов можно использовать реакции обмена лигандов, которые в случае образования более прочных комплексов идут практически до конца. Например, введение фторидсодержащего реагента в ярко-красный раствор тиоцианатного комплекса железа(III) состава $[Fe(NCS)_6]^{3-}$ обесцвечивает его:

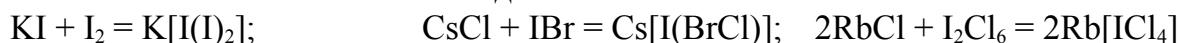


Другой способ разрушения ацидокомплекса – связывание комплексообразователя в виде трудно растворимого осадка. Так, тетраиодомеркурат(II)-ион $[HgI_4]^{2-}$ разрушается под действием сульфид-ионов S^{2-} :

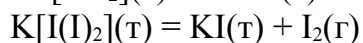


Анионгалогенаты - комплексные соединения, в которых и комплексообразователь, и лиганды представляют собой галогены. Это комплексы состава $M[ЭГ'_xГ''_y]$, где М - малозарядный крупный катион, например, катион щелочного металла или аммония; Э-галоген-комплексообразователь, атом или молекула, обычно имеющий невысокую электроотрицательность (иод, бром, реже хлор); Г' и Г'' – галогенид-ионы. Степень окисления комплексообразователя Э в анионгалогенатах может быть положительной, например, I^{3+} в $K[ICl_4]$, нулевой - как в $Na_2[(I_2)(I_3)_2]^-$ и отрицательной в $K[I(I_2)_2]$.

Анионгалогенаты получают при взаимодействии в растворе солей-галогенидов с галогенами или межгалогенными соединениями:



Анионгалогенаты при нагревании легко разлагаются с выделением свободных галогенов или межгалогенных соединений и солей-галогенидов, причем в составе соли всегда оказывается самый электроотрицательный из галогенов:



Катионгалогены - это соединения, содержащие катионы, в которых и комплексообразователь, и лиганды - галогены. Катионгалогены имеют состав $[ЭГ'_xГ''_y]Z$, где Э - галоген-комплексообразователь; Г' и Г'' - галогенидные лиганды; Z - анион типа $[SbF_6]^-$, $[SbCl_6]^-$, $[AsF_6]^-$, $[BF_4]^-$ и т.п. Например: $[ICl_4][SbCl_6]$.

Все катионгалогены - сильнейшие окислители. Они бурно реагируют с водой и органическими растворителями.

Гидридные комплексы содержат в качестве лиганда гидридный ион H^- . Комплексообразователи в гидридных комплексах чаще всего элементы IIIA-группы - бор,

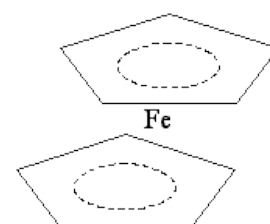
алюминий, галлий, индий, таллий. Гидридные комплексы - сильнейшие восстановители. Под действием кислот и в водной среде они разлагаются, выделяя водород:



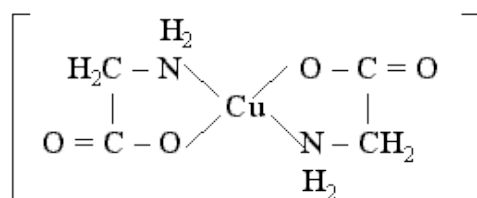
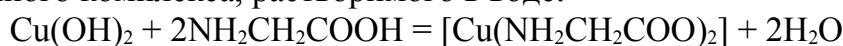
Карбонильные комплексы - комплексные соединения, в которых лигандом является карбонил - оксид углерода (II) - CO. Степень окисления металла в комплексных карбонилах, как правило, нулевая. Например: $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. Карбонильные комплексы в обычных условиях - кристаллические вещества или жидкости, легколетучие и обладающими низкими температурами плавления и кипения.

π -комплексы - это комплексные соединения, в которых в роли лигандов фигурируют ненасыщенные органические молекулы типа этилена, цикlopентадиена, бензола и т.п. Наиболее известным примером таких комплексов служит ферроцен - бис(циклопентадиенил)железо состава $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$.

Структура этого соединения напоминает сэндвич или бутерброд. Комплексообразователь - Fe(II) находится между циклическими анионами C_5H_5^- на равном расстоянии от всех атомов углерода. Выделить в бис(циклопентадиенил)железе отдельные ковалентные связи между комплексообразователем и атомами лиганда нельзя: центральный атом образует связь со всей π -электронной системой лиганда.



Хелаты, или циклические комплексные соединения. Хелатами называют комплексные соединения, внутренняя сфера которых состоит из циклических группировок, включающих комплексообразователь. Например, α -аминоуксусная кислота (*глицин*) может реагировать с гидроксидом меди с образованием сине-фиолетового прочного комплекса, растворимого в воде:



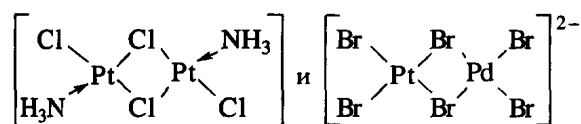
Лиганд $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (глицинат-ион) относят к категории бидентатных лигандов, образующих две химические связи с комплексообразователем - через атом кислорода карбоксильной группы и через атом азота аминогруппы

Внутренняя сфера комплекса содержит два замкнутых пятичленных цикла, в связи с чем, полученный комплекс отличается высокой устойчивостью.

Многоядерные комплексы. Если в комплексном ионе или нейтральном комплексе содержатся два и более комплексообразователя, то этот комплекс называется **многоядерным**. Среди многоядерных комплексов выделяют **мостиковые**, **кластерные** и **многоядерные комплексы смешанного типа**.

Атомы комплексообразователя могут быть связаны между собой с помощью мостиковых лигандов, функции которых выполняют ионы OH^- , Cl^- , NH_2^- , O_2^{2-} , SO_4^{2-} и некоторые другие.

Так, в комплексном соединении $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ и $[\text{Pt}_2\text{Br}_4]$ мостиковыми служат монодентатные хлорид- и бромид-ионы.



В роли мостикового лиганда может выступать полидентатный лиганд, имеющий несколько донорных атомов (например, NCS^- с атомами N и S, способными участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму), или лиганд с несколькими электронными парами при одном и том же атоме (например, Cl^- или OH^-).

В том случае, когда атомы комплексообразователя связаны между собой непосредственно, многоядерный комплекс относят к **кластерному** типу. Так, кластером является комплексный анион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, в котором реализуется четверная связь Re - Re: σ -связь, 2π -связи и δ -связь. Особенно большое число кластерных комплексов насчитывается среди производных d -элементов.

Многоядерные комплексы **смешанного типа** содержат как связь комплексообразователь-комплексообразователь, так и мостиковые лиганды. Примером комплекса смешанного типа может служить карбонильный комплекс кобальта состава $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, где имеется одинарная связь Co - Co и два бидентатных карбонильных лиганда CO, осуществляющих мостиковое соединение атомов-комплексообразователей.

Названия мостиковых групп и многоядерных комплексов. Названию мостиковых групп предшествует греческая буква μ (мю), которая повторяется перед названием мостикового лиганда каждого вида. При перечислении лигандов сначала называют мостиковые в порядке их усложнения, затем немостиковые в полном соответствии с ранее установленным порядком, а после этого - комплексообразователи с указанием их числа. Если в комплексе имеются одинаковые фрагменты, это тоже может быть отражено в названии.

$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NH}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ хлорид (μ -амидо)-декаамминдиโคбальта(III) или хлорид (μ -амидо)-бис {пентаамминкобальта(III)}

ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА:

СПОСОБНОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ КОМПЛЕКСОВ

Способность химического элемента образовывать комплексы является одним из его важнейших свойств и определяется в основном строением электронной оболочки, т.е. положением элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева. Под способностью элемента к комплексообразованию можно понимать как устойчивость образуемых ими комплексов, так и разнообразие их типов.

Для **качественной** сравнительной характеристики комплексообразующей способности элементов целесообразнее использовать способность элементов давать наибольшее количество комплексных соединений основных типов. Элементы, образующие лишь отдельные типы комплексных соединений, будем называть нетипичными комплексообразователями.

s-элементы не относятся к типичным комплексообразователям (за исключением бериллия и отчасти магния). Для бериллия известен широкий круг комплексных ионов, например $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, и внутрикомплексных соединений, причем в большинстве комплексов бериллия во внутреннюю сферу входят кислородсодержащие лиганды.

Способность к комплексообразованию во IIА-группе резко уменьшается по ряду $\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ra}$ и уже кальций, как и щелочные элементы, практически не имеет устойчивых комплексных соединений.

p-элементы могут быть, в зависимости от положения в Периодической системе, и типичными комплексообразователями, и служить лигандами.

Для галогенов более характерна роль лигандов. Однако в анионгалогенатах такие элементы VIIА-группы, как At, I, Br выполняют и функции комплексообразователей.

У элементов VIA-группы - халькогенов - способность к комплексообразованию увеличивается от кислорода к полонию, по мере увеличения металличности. Теллур и полоний являются комплексообразователями в различных ацидокомплексах типа $\text{Cs}[\text{TeBr}_6]$.

Среди элементов VA и IVA-групп наибольшей склонностью к комплексообразованию обладают Sb, Bi, Sn и Pb, причем эти элементы образуют и различные много-ядерные комплексные соединения.

Все элементы IIIА-обладают достаточно высокой комплексообразующей способностью. Минимальная способность к комплексообразованию наблюдается у элементов VIIIА-группы.

d-элементы, как правило, являются типичными комплексообразователями, причем максимальная способность к комплексообразованию принадлежит элементам VIIIБ-группы. Вообще говоря, для *d*-элементов известны почти все типы комплексных соединений.

Характерной особенностью *d*-элементов является их способность образовывать прочные комплексы не только с анионными лигандами, но и с нейтральными, например, с молекулами CO , NH_3 , H_2O , NO , ненасыщенными углеводородами и т.д.

Во многих комплексных соединениях *d*-элементы находятся в низшей степени окисления (часто—нулевой). Пониженная степень окисления элемента комплексообразователя стабилизируется наличием *d*(π)-*p*(π)-связи с участием заполненных электронами орбиталей комплексообразователя и вакантных орбиталей лигандов.

f-элементы Периодической системы, подобно бору и алюминию, образуют различные комплексные соединения, которые, однако, более устойчивы, чем производные В и Al. Особенно характерными для *f*-элементов являются комплексы с кислородсодержащими лигандами. Но, в отличие от *d*-элементов, лантаноиды (4*f*-элементы) образуют сравнительно небольшое число комплексов. Это объясняется неспособностью внутренних *f*-орбиталей к гибридизации, которая могла бы привести к появлению прочных ковалентных связей, а также более значительными размерами ионов 4*f*-элементов по сравнению с ионами *d*-элементов. Увеличение размеров ионов приводит к ослаблению электростатического притяжения комплексообразователя и лигандов. В комплексах с участием 4*f*-элементов связи металл - лиганд носят почти исключительно ионный характер. Актиноиды (5*f*-элементы) более склонны к образованию комплексов, чем лантаноиды (4*f*-элементы). Это различие вызвано участием 5*f*-орбиталей в гибридизации с образованием ковалентных связей с лигандами. Энергия 5*f*-, 6*d*-, 7*s*- и 7*p*-орбиталей сравнимы между собой и, следовательно, переход электронов с одной атомной орбитали на другую не требует существенной затраты энергии. Поэтому часто для 5*f*-элементов невозможно точно указать, какие именно орбитали участвуют в образовании связей в комплексах, а также определить характер данной связи как ионной или ковалентной.

ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ

Каждому студенту необходимо выполнить один из вариантов индивидуального задания по теме “Комплексные соединения”

Вариант №		Задание
Все	1	Укажите внутреннюю и внешнюю сферы, комплексообразователь и лиганды в комплексном соединении: Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя, а также дентатность лигандов в комплексном соединении. Назовите соединения. Напишите уравнение диссоциации этого соединения.
	2	Составьте названия комплексных ионов
	3	Составьте формулы комплексных соединений:
	4	Используя теорию кристаллического поля, определите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие комплексы. Укажите число неспаренных электронов у центрального атома в парамагнитных комплексах.
1	1	$K_3[Co(C_2O_4)_3]$
	2	$[Ni(H_2O)(CN)_5]^{3-}$;
	3	гексахлоропалладат(IV) аммония;
	4	$[Co(H_2O)_2(CN)_4]^-$ (внутриорбитальный)
	5	Составьте уравнение реакции полного замещения лигандов в водном растворе: $K_3[RhCl_6] + K_2C_2O_4 =$
	6	Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений серебра: $AgCl \times 2NH_3$; $AgCN \times KCN$; $AgNO_2 \times NaNO_2$. Координационное число серебра равно двум. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах
2	1	$[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$
	2	$[Pt(NH_3)Cl_3]^-$;
	3	дихлороаргентат(I) цезия;
	4	$[Mn(CN)_6]^{4-}$; (внутриорбитальный)
	5	Составьте уравнение реакции полного замещения лигандов в водном растворе: $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + en =$
	6	Из сочетания частиц Co^{3+} , NH_3 , NO_2^- ; и K^+ можно составить семь координационных формул комплексных соединений кобальта, одна из которых $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$. Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

3	<p>1 $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$</p> <p>2 $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$</p> <p>3 бис(сульфато)тетраакваферрат(III) натрия;</p> <p>4 $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{3-}$ (внутриорбитальный)</p> <p>5 Составьте уравнение реакции полного замещения лигандов в водном растворе: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$</p> <p>6 Из сочетания частиц Cr^{3+}, H_2O, Cl^- и K^+ можно составить семь координационных формул комплексных соединений хрома. одна из которых $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах</p>
4	<p>1 $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$</p> <p>2 $[\text{BrO}_2\text{F}_2]^-$;</p> <p>3 гидроксотрихлороаурат(III) оксония;</p> <p>4 По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму диамагнитного комплексного соединения - $\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$</p> <p>5 Составьте уравнение реакции полного замещения лигандов в водном растворе: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{OH}^- =$</p> <p>6 Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $3\text{NaNO}_2 \times \text{Co}(\text{NO}_2)_3$; $\text{CoCl}_3 \times 3\text{NH}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{KNO}_2 \times \text{NH}_3 \times \text{Co}(\text{NO}_2)_6$. Координационное число кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.</p>
5	<p>1 $\text{Ca}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$</p> <p>2 $[\text{IO}_2\text{F}_4]^-$</p> <p>3 тетраиодоиндат(III) калия(I);</p> <p>4 По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму следующих диамагнитных комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$</p> <p>5 [Составьте уравнение реакции полного замещения лигандов в водном растворе: $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{SO}_4 + \text{KCN} =$</p> <p>6 Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ соответственно равны 8×10^{-20}, 4×10^{-41}, $1,4 \times 10^{-17}$. В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов CN^- больше?</p>
6	<p>1 $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$</p> <p>2 $[\text{SOF}_5]^-$;</p> <p>3 гекса(циано-С)феррат(II) калия;</p> <p>4 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ (внешнеорбитальный)</p> <p>5 Составьте уравнение реакции полного замещения лигандов в водном растворе: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + \text{N}_2\text{H}_4 =$</p> <p>6 При прибавлении раствора KCN к раствору $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ образуется растворимое комплексное соединение $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Константа нестойкости какого иона, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, больше? Почему?</p>

7	<p>1 $K[Ag(CN)_2]$</p> <p>2 $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$</p> <p>3 гекса(циано-N)феррат(III)калия</p> <p>4 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (внутриорбитальный)</p> <p>5 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций полного замещения лигандов в водном растворе: $[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_3 + Na_2C_2O_4 =$</p> <p>6 Напишите уравнения диссоциации солей $K_3[Fe(CN)_6]$ и $NH_4Fe(SO_4)_2$ в водном растворе. К каждой из них прилили раствор щелочи. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (III)? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Какие комплексные соединения называют двойными солями?</p>
8	<p>1 $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$</p> <p>2 $[Re(CN)_4O_2]^{4-}$</p> <p>3 сульфат дихлоротетраамминкобальта(III)</p> <p>4 $[Mn(CN)_6]^{4-}$ (внутриорбитальный)</p> <p>5 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций полного замещения лигандов в водном растворе: $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl + en =$</p> <p>6 Какие комплексные соединения называют двойными солями? Напишите уравнения диссоциации солей $K_4[Fe(CN)_6]$ и $(NH_4)Fe(SO_4)_2$; в водном растворе. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (II), если к каждой из них прилить раствор щелочи? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции</p>
9	<p>1 $[Ni(en)_3]Cl_2$</p> <p>2 $[Pd(CN)_4]^{4-}$</p> <p>3 хлорид нитропентаамминкобальта(III);</p> <p>4 $[Cr(CN)_6]^{3-}$ (внутриорбитальный)</p> <p>5 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций полного замещения лигандов в водном растворе: $[Ni(H_2O)_6]SO_4 + NH_3 \cdot H_2O =$</p> <p>6 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования хлорида тетраамминмеди(II) комплексов из катионов центральных атомов и лигандов и запишите для них выражения общих констант устойчивости β_n: Определите концентрацию хлорид-ионов в 0,1 М растворе $Na[CuCl_2]$, если $\beta_{2(образ)} = 3,5 \cdot 10^5$</p>
10	<p>1 $Al[BH_4]_3$</p> <p>2 $[S(NH_2)O_3]^-$</p> <p>3 бромид амидосульфатобис(этилендиамин)дикообальта(III);</p> <p>4 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ (внешнеорбитальный)</p> <p>5 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций полного замещения лигандов в водном растворе: $[K(H_2O)_6][Cr(H_2O)_6](SO_4)_2 + NaOH =$</p> <p>6 По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму диамагнитного комплексного катиона - диамминсеребра(I)</p>

11	1 2 3 4 5 6	<p>$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2]$ $[\text{As}(\text{Cl})\text{F}_3]^-$ хлорид карбонатодекаамминдикобальта(III) $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ (внутриорбитальный) Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций полного замещения лигандов в водном растворе: $[\text{Cd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 + \text{NaCN} =$ По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму диамагнитного комплекса - тетрацианоникколат(II)-иона</p>
12	1 2 3 4 5 6	<p>$\text{Cs}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}_3]$ $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Br}_5]^{2-}$ бис(тиосульфато)аргентат(I) натрия $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{3-}$ (внутриорбитальный) Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций полного замещения лигандов в водном растворе: $(\text{NH}_4)_2[\text{PtBr}_4] + \text{KOH} =$ По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму диамагнитного комплексного катиона тетрабромфосфора(V)</p>
13	1 2 3 4 5 6	<p>$\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$ $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{N}_3)_2]^{2-}$ дифтородиоксиодат(V)-ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (внешнеорбитальный) Возможна ли реакция замещения лигандов в водном растворе: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму диамагнитного комплекса - трииодомеркурат(II)-иона</p>
14	1 2 3 4 5 6	<p>$\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3)_2]^{2-}$; катион нитритопентаамминкобальта(III); $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (внешнеорбитальный) Возможна ли реакция замещения лигандов в водном растворе $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму парамагнитного комплекса - тетрахлороплатинат(II)-иона</p>
15	1 2 3 4 5 6	<p>$\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ $[\text{ReCl}_5\text{O}]^{2-}$ триоксоамидосульфат(VI)-ион $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (внешнеорбитальный) Возможна ли реакция замещения лигандов в водном растворе $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 + \text{KF}$ По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму диамагнитного комплекса - тетрацианоцинкат(II)-иона:</p>

16	1 2 3 4 5 6	<p>[Co(NH₃)₆]Cl₂(OH)</p> <p>[ClOF₂]⁺</p> <p>катион трис(этилендиамин)кобальта(III);</p> <p>[Co(NO₂)₆]⁴⁻ (внешнеорбитальный)</p> <p>Возможна ли реакция замещения лигандов в водном растворе [In(H₂O)₆](NO₃)₃ + NaBr =</p> <p>По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму диамагнитного комплекса - гексахлоростаннат(IV)-иона</p>
17	1 2 3 4 5 6	<p>[Cu(H₂O)₂(Br)₂]</p> <p>[ClO₂F₂]⁺</p> <p>оксотетракис(тиоцианато-S)ренат(V)-ион</p> <p>[Ni(NCS)₆]⁴⁻</p> <p>Возможна ли реакция замещения лигандов в водном растворе [In(H₂O)₆](NO₃)₃ + NaCl</p> <p>По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму диамагнитного комплекса гексагидроксостибат(V)-иона</p>
18	1 2 3 4 5 6	<p>[Cr(H₂O)₄(Cl)₂]Cl· 2H₂O</p> <p>[SOF₃]⁺</p> <p>гексафтороаурат(V)-ион;</p> <p>[Sc(OH)₆]³⁻;</p> <p>Возможна ли реакция замещения лигандов в водном растворе [In(H₂O)₆](NO₃)₃ + NaI + NaF</p> <p>По МВС предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму парамагнитного комплекса - тетрагидроксоаурат(III)-иона</p>
19	1 2 3 4 5 6	<p>[Ir(NH₃)₃Cl₃]</p> <p>[SO₂F]⁺</p> <p>гекса(циано-N)феррат(III)-ион;</p> <p>[Ti(H₂O)₆]³⁺</p> <p>В воду вводят катион тетраамминмеди(II). Протекает ли реакция акватации (замещение лиганда молекулами воды). Укажите наиболее вероятные по составу продукты реакции. Ваш выбор обоснуйте справочными данными.</p> <p>По МВС предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму парамагнитного комплекса - гексахлорофосфат(V)-иона</p>

20	<p>1 $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$</p> <p>2 $[\text{XeO}_2\text{F}]^+$</p> <p>3 оксодекахлородивольфрамат(IV)-ион;</p> <p>4 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$</p> <p>5 В воду вводят катион гексаамминкобальта(II). Протекает ли реакция акватации (замещение лиганда молекулами воды). Укажите наиболее вероятные по составу продукты реакции. Ваш выбор обоснуйте справочными данными.</p> <p>6 По МВС предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексобразователя и геометрическую форму диамагнитного комплекса - тетрагидроксоцинкат(II)-иона</p>
21	<p>1 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$</p> <p>2 $[\text{XeOF}_3]^+$</p> <p>3 катион ундекафтородиксенона(VI)</p> <p>4 $[\text{CuCl}_5]^{3-}$</p> <p>5 В воду вводят гексакис(тиоцианато)феррат(III)-ион. Протекает ли реакция акватации (замещение лиганда молекулами воды). Укажите наиболее вероятные по составу продукты реакции. Ваш выбор обоснуйте справочными данными.</p> <p>6 По МВС предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексобразователя и геометрическую форму диамагнитного комплекса - катиона гексаакваалюминия(III)</p>
22	<p>1 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]$;</p> <p>2 $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Br}_2]^{2-}$</p> <p>3 пентахлороамминосмат(III)-ион</p> <p>4 $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4+}$</p> <p>5 Пользуясь справочными данными, определите устойчивость следующих комплексов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Объясните причину различия в устойчивости комплексов.</p> <p>6 В воду вводят катион гексаамминрутения(II). Протекает ли реакция акватации (замещение лиганда молекулами воды). Укажите наиболее вероятные по составу продукты реакции. Ваш выбор обоснуйте справочными данными.</p>
23	<p>1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})(\text{Cl})_2]\text{Cl}$</p> <p>2 $[\text{Ni}_2(\text{NO})_2(\text{CN})_6]^{4-}$</p> <p>3 гексанитрокобальтат(III)-ион</p> <p>4 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$</p> <p>5 Пользуясь справочными данными, определите устойчивость следующих комплексов: $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$. Объясните причину различия в устойчивости комплексов.</p> <p>6 В воду вводят тетрагидридогаллат(III)-ион. Протекает ли реакция акватации (замещение лиганда молекулами воды). Укажите наиболее вероятные по составу продукты реакции. Ваш выбор обоснуйте справочными данными.</p>

24	<p>1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2$</p> <p>2 $[\text{BrO}_2\text{F}_2]^+$</p> <p>3 гексанитритокобальтат(III)-ион;</p> <p>4 $[\text{VCl}_4]^-$</p> <p>5 Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ соответственно равны $6,2 \times 10^{-36}$, $1,0 \times 10^{-37}$, $1,0 \times 10^{-44}$, Какой из этих ионов является более прочным? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы</p> <p>6</p>
25	<p>1 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$;</p> <p>2 $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8\text{N}]^{3-}$</p> <p>3 катион гексафтороиода(VII);</p> <p>4 $[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$</p> <p>5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования гексацианоферрат(III) иона из катионов центральных атомов и лигандов и запишите для них выражения общих констант устойчивости β_n</p> <p>6 Выпадет ли осадок AgCl ($\text{IP}=1,78 \cdot 10^{-10}$), если к 50 мл 0,01 М раствора $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]$ ($\beta_{2(\text{образ})}=2,9 \cdot 10^{13}$) прилили 50 мл 0,1 н раствора KCl</p>
26	<p>1 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$</p> <p>2 $[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$</p> <p>3 катион тетраамминпалладия(II)</p> <p>4 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^2$</p> <p>5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования катиона бис(этилендиамин)меди(II) из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n</p> <p>6 Рассчитайте массовую долю цианид-иона, если в 1 м³ воды растворили 1 г $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ($(\beta_{2(\text{образ})}=7,1 \cdot 10^{19})$)</p>
27	<p>1 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$</p> <p>2 $[\text{Te}_3\text{Cl}_{13}]^-$</p> <p>3 гексафторостибат(V)-ион</p> <p>4 $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$</p> <p>5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования гексацианоферрат(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n</p> <p>6 Рассчитайте pH раствора, если в 1 м³ воды растворили 0,05 М $\text{K}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ ($\beta_{2(\text{образ})}=8,5 \cdot 10^{11}$)</p>
28	<p>1 $[\text{Re}^{\text{VI}}(\text{CN})_8]_3$</p> <p>2 $[\text{Sb}_4\text{F}_{21}]^-$</p> <p>3 тетрагидридоборат(III)-ион</p> <p>4 $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;</p> <p>5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования трийодомеркурата(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n</p> <p>6 Рассчитайте массовую долю иодид-иона, если в 0,2 м³ воды растворили 0,1 моль $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$ ($\beta_{2(\text{образ})}=6,8 \cdot 10^{29}$)</p>

29	1 2 3 4 5 6	$\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ $[\text{VF}_6]^-$ аквапентахлороферрат(III)-ион; $[\text{TiF}_6]^{2-}$ Составьте уравнения ступенчатых реакций образования тетраиодомеркурат(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n Определите тип изомерии в наборах комплексных соединений: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$
30	1 2 3 4 5 6	$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ $[\text{In}_2\text{F}_7]^-$ гексафторорутенат(V)-ион $[\text{NiCl}_5]^{3-}$ Составьте уравнения ступенчатых реакций образования тетраиодокадмат(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n Из водного раствора, содержащего 0,04 моль комплексного соединения состава $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, при добавлении AgNO_3 осаждается 0,04 моль AgCl . По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения
31	1 2 3 4 5 6	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ $[\text{W}_3\text{Cl}_{14}]^{5-}$ пентакарбонилжелезо $[\text{Ni}(\text{OH})_6]^{4-}$ тетраиодоцинкат(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n Составьте формулы всех возможных комплексных соединений, комбинируя один Co^{III} , $x \text{ NH}_3$, $y \text{ NO}_2^-$ и (при необходимости) $z \text{ K}^+$ (для атома Co^{III} КЧ = 6). Назовите эти соединения.
32	1 2 3 4 5 6	$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ $[\text{Mn}_4\text{Cl}_9]^-$, гекса(аммин)осмий $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Составьте уравнения ступенчатых реакций образования трифтороплюмбат(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n Из водного раствора, содержащего 0,04 моль комплексного соединения состава $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, при добавлении AgNO_3 осаждается 0,04 моль AgCl . По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения

33	<p>1 $K_2[HgI_4]$</p> <p>2 $[Bi_3Cl_{16}]^{7-}$,</p> <p>3 гексаакваалюминат-ион</p> <p>4 $[MnCl_4]^{2-}$</p> <p>5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования тетрафтороплюмбат(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n</p> <p>6 Из водного раствора, содержащего 0,2 моль комплексного соединения состава $CoBr_3 \cdot 5NH_3$, при добавлении $AgNO_3$ осаждается 0,4 моль $AgBr$. По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения.</p>
34	<p>1 $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$</p> <p>2 $[U_2F_9]^-$</p> <p>3 хлорид диамминсеребра (I)</p> <p>4 $[VCl_6]^-$;</p> <p>5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования трифтороплюмбат(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n</p> <p>6 Для осаждения хлорид-ионов, составляющих внешнюю сферу комплексного соединения состава $CrCl_3 \cdot 5H_2O$, из 100 мл 0,02М его раствора, потребовалось 20 мл 0,2М раствора $AgNO_3$. По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения.</p>
35	<p>1 $Cs[ICl_4]$</p> <p>2 $[Co_2(CN)_8]^{8-}$</p> <p>3 гексахлороплюмбат(II)-ион</p> <p>4 $[Au(CN)_4]^-$</p> <p>5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования трис(тиоцианато)плюмбат(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n</p> <p>6 Составьте формулы всех возможных координационных изомеров, исходя из состава $\{Co(NO_2)_3 \cdot 3NH_3\}_n$, где для атома Co КЧ = 6 и $n = 1, 2, 3, 4, 5$. Назовите эти комплексные соединения.</p>
36	<p>1 $H[AuCl_4]$</p> <p>2 $[Re_2Cl_{10}O]^{4-}$</p> <p>3 дицианидоаргенат(I) натрия</p> <p>4 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$</p> <p>5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования трихлоростанат(II)-иона следующих комплексов из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n</p> <p>6 Составьте пространственные изображения <i>цис</i>- и <i>транс</i>-изомеров следующих комплексов: $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]$</p>

37	<p>1 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$</p> <p>2 $[\text{Zn}_2(\text{N}_3)_7]^{3-}$</p> <p>3 дихлоротетрааквахром(II)</p> <p>4 $[\text{Tc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$</p> <p>5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования тетраиодо- диакваферрат(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запи- шите выражение общей константы устойчивости β_n</p> <p>6 Составьте пространственные изображения <i>цис</i>- и <i>транс</i>-изомеров следу- ющих комплексов: $[\text{Co}(\text{NCS})_3(\text{NO}_2)_3]^{3-}$</p>
38	<p>1 $\text{K}[\text{I}(\text{I})_2]$</p> <p>2 $[\text{Sn}_2\text{S}_7]^{6-}$</p> <p>3 бис(тиосульфато)аргентат(I) натрия</p> <p>4 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{2-}$</p> <p>5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования тетракис(тиоци- анато)плюмбат(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n</p> <p>6 Составьте пространственные изображения <i>цис</i>- и <i>транс</i>-изомеров комплекса: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$</p>
39	<p>1 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$</p> <p>2 $[\text{Cr}_4\text{S}_7]^{2-}$</p> <p>3 хлорид карбонатодекаамминдикобальта(III)</p> <p>4 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$</p> <p>5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования тетрагидроксо- цинкат(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запишите выражение общей константы устойчивости β_n</p> <p>6 Составьте пространственные изображения <i>цис</i>- и <i>транс</i>-изомеров комплекса: $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Br})_2]^+$</p>
40	<p>1 $\text{Li}[\text{AlH}_4]$</p> <p>2 $[\text{Ge}_2\text{Se}_7]^{6-}$</p> <p>3 бромид амидосульфатобис(этилендиамин)дикобальта(III);</p> <p>4 $[\text{CoF}_6]^{2-}$;</p> <p>5 . Составьте уравнения ступенчатых реакций образования тетраиодо- меркурат(II)-иона из катиона центрального атома и лигандов и запишите для них выражения ступенчатых констант устойчивости K_n:</p> <p>6 Составьте пространственные изображения <i>цис</i>- и <i>транс</i>-изомеров комплекса: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]^+$</p>
41	<p>1 $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{SO}_4$</p> <p>2 $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}]^+$,</p> <p>3 хлорид нитропентаамминкобальта(III);</p> <p>4 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2-}$</p> <p>5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования катиона диам- минмеди(I) и запишите выражения ступенчатых констант устойчивости</p> <p>6 Составьте пространственные изображения <i>цис</i>- и <i>транс</i>-изомеров комплекса: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_2]$</p>

42	<ol style="list-style-type: none"> 1 $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ 2 $[\text{Sb}_6\text{F}_{13}]^{5+}$ 3 сульфат дихлоротетраамминкобальта(III) 4 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]^{2-}$ 5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования катиона трис(этилендиамин)никеля(II) и запишите выражения ступенчатых констант устойчивости K_n: 6 Определите тип изомерии в наборах комплексных соединений: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$
43	<ol style="list-style-type: none"> 1 $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ 2 $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+$ 3 гекса(циано-N)феррат(III) калия 4 $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$ 5 Составьте уравнения ступенчатых реакций образования бис(тиосульфато)аргентат(I)-иона и запишите выражения ступенчатых констант устойчивости K_n: 6 Определите тип изомерии в наборах комплексных соединений: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$
44	<ol style="list-style-type: none"> 1 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2 $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3]^{3+}$; 3 гекса(циано-C)феррат(II) калия 4 $[\text{Co}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{3-}$ 5 Укажите, какие из комплексных соединений являются неэлектролитами и сильными электролитами в водном растворе: Для сильных электролитов составьте уравнения электролитической диссоциации. $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 6 Определите тип изомерии в наборах комплексных соединений: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4](\text{OH})_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$
46	<ol style="list-style-type: none"> 1 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 2 $[\text{Ru}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]^+$ 3 тетраиодоиндат(III) индия(I) 4 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 5 Укажите, какие из комплексных соединений являются неэлектролитами и сильными электролитами в водном растворе: Для сильных электролитов составьте уравнения электролитической диссоциации. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$; $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ 6 Определите тип изомерии в наборах комплексных соединений: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]\text{NO}_3$

47	1 2 3 4 5 6	$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]$ $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ гидроксотрихлороаурат(III) оксония $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ Укажите, какие из комплексных соединений являются неэлектролитами и сильными электролитами в водном растворе: Для сильных электролитов составьте уравнения электролитической диссоциации $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; $[\text{Ag}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{Br}]$; $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ Определите тип изомерии в наборах комплексных соединений: <i>цис</i> - $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_4]$ и <i>транс</i> - $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_4]$
48	1 2 3 4 5 6	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+}$ бис(сульфато)тетраакваферрат(III) натрия $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ Укажите, какие из комплексных соединений являются неэлектролитами и сильными электролитами в водном растворе: Для сильных электролитов составьте уравнения электролитической диссоциации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$; $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ Определите тип изомерии в наборах комплексных соединений: $[\text{Co}(\text{py})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{py})\text{Cl}_3]\text{py}$
49	1 2 3 4 5 6	$\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$ $[\text{Sb}_6\text{Cl}_{13}]^{5+}$ дибромоаргентат(I) калия $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{6-}$ Составьте уравнения ступенчатых реакций образования гидроксида диаммин-серебра(I) и запишите выражения ступенчатых констант Определите тип изомерии в наборах комплексных соединений: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
50	1 2 3 4 5 6	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ $[\text{Ge}_2\text{S}_7]^{6-}$ гексафторопалладат(IV) натрия $\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ Составьте уравнения ступенчатых реакций образования тетрагидроксоцинката(II) натрия и запишите выражения ступенчатых констант устойчивости Комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_2]$ имеет пять геометрических изомеров. Составьте их графические изображения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. - М: Высшая школа, 1985. 498 с.
2. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. - М.: Высшая школа, 1990. 432 с.
3. Макашѐв Ю.А., Замяткина В.М. Соединения в квадратных скобках. - Л.: Химия, 1976. 135 с.
4. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений – Л.: Химия, 1978 350 с
5. . Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами – М.: Мир, 1989. 411 с.
6. Бьеррум Я. Образование амминов металлов в водном растворе - М.: Иностр. лит., 1961. - 308 с.
7. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений - Л.: Химия, 1966. 362 с.
8. Кукушкин Ю.Н. Кислоты и основания в координационной химии. //Соросовский образовательный журнал 1998. №1, С. 24-28.
9. Кукушкин Ю.Н. Химия молекул, координированных ионами металлов.// Соросовский образовательный журнал. 1997. №12, с.21-23
10. Харитонов Ю.Я. Комплексные соединения // Соросовский образовательный журнал 1996. №1, С. 32-37.
11. .Улахович Н.А. Комплексы металлов в живых организмах.// Соросовский образовательный журнал. 1997 . №8, с 18-22
12. Старосельский П.И., Соловьѐв Ю.И. Альфред Вернер и развитие координационной химии.- М., «Наука», 1974. 211 с.
13. Лебедева Л.И. Комплексообразование в аналитической химии – Л.: ЛГУ, 1985. 175
14. Терешин Г.С. Химическая связь и строение вещества – М.: Просвещение, 1980. 176
15. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии Т.1 – М.: ВИНТИ, 1979 327 с.
16. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2000.
17. Угай Я.А. Общая химия и неорганическая химия – М.: Высшая школа, 2000.
18. Николаев Л.А. Неорганическая химия – М.: Просвещение, 1982 – 640 с.
19. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия – СПб.: Химия, 1995.- 624 с.
20. Федоров В.А., Белеванцев В.И. О комплексообразовании в смешанных водно-органических растворителях // Журн.неорган. химии. 2003. Т.48, №4. С.688-698

Приложение .

Общие константы образования β_i некоторых комплексов (водный раствор, 25 °C)

Комплекс	β_i	Комплекс	β_i
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$7,1 \cdot 10^{19}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{24}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \cdot 10^7$	$[\text{CuCl}_2]^-$	$3,5 \cdot 10^5$
$[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$	$2,9 \cdot 10^{13}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$7,2 \cdot 10^{10}$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$	$3,2 \cdot 10^{32}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,9 \cdot 10^{12}$
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,6 \cdot 10^{18}$	$[\text{Cu}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$	$1,7 \cdot 10^{12}$
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^9$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,9 \cdot 10^{36}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,4 \cdot 10^5$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{43}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{64}$	$[\text{FeF}_4]^-$	$5,5 \cdot 10^{15}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^4$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$	$4,3 \cdot 10^4$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1,6 \cdot 10^{35}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPO}_4)]^+$	$7,8 \cdot 10^{10}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	$2,6 \cdot 10^{14}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4]^-$	$1,4 \cdot 10^9$
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$1,7 \cdot 10^3$	$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	$8,3 \cdot 10^{13}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$6,8 \cdot 10^{29}$	$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$	$8,5 \cdot 10^{11}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^8$	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{63}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,2 \cdot 10^8$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$4,3 \cdot 10^{16}$