

Зміст

	С.
1 Вступ.....	4
2 Координаційна теорія комплексних сполук.....	5
3 Класифікація комплексних сполук.....	10
4 Номенклатура комплексних сполук.....	12
5 Стійкість комплексних сполук.....	15
6 Ізомерія комплексних сполук.....	17
7 Хімічний зв'язок у комплексних сполуках.....	19
8 Приклади розв'язування задач.....	28
9 ІДЗ до теми.....	33

1 ВСТУП

Комплексні сполуки складають найбільш поширену і неоднорідну групу хімічних речовин. До них належить значна кількість мінералів і природних металоорганічних сполук (хлорофіл, гемоглобін, вітамін В₁₂ тощо), а також багато штучно синтезованих речовин, що набули важливого значення у прикладній хімії, хімічній технології та майже в усіх без винятку галузях господарства.

Завдяки безлічі комплексних сполук та різноманітності притаманних для них властивостей, не вдається сформулювати однозначного остаточного визначення, що охоплювало б усі різновиди цього класу речовин. Однак інженер у практичній діяльності найчастіше має справу зі сполуками, для яких справедливою вважається така характеристика.

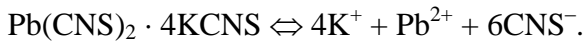
Комплексними називаються сполуки, у вузлах кристалічних решіток яких містяться складні іони, побудовані за рахунок координації певних частинок навколо центрального атома (іона) та здатні до самостійного існування після переходу речовини у розчинений чи розплавлений стан.

Між комплексними сполуками і деякими звичайними речовинами неможливо провести різких розмежувань. Більше того, одна й та ж сама речовина залежно від умов може поводити себе по-різному. Наприклад, у твердому стані роданід загального складу $\text{Pb}(\text{CNS})_2 \cdot 4\text{KCNS}$ містить у вузлах кристалічної ґратки складні іони $[\text{Pb}(\text{CNS})_6]^{4-}$, що не руйнуються і при його

розчиненні в органічних розчинниках, в яких відбувається електролітична дисоціація:



Виходячи з цього, $\text{K}_4[\text{Pb}(\text{CNS})_6]$ слід було б віднести до комплексних сполук. Але одночасно у водних розчинах ця речовина дуже нестійка і швидко розпадається на більш прості іони, тобто поводить себе як подвійна сіль:



2 КООРДИНАЦІЙНА ТЕОРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Наприкінці XIX ст. був накопичений величезний матеріал про властивості комплексних сполук, однак їх будова і склад не можна пояснити з позицій класичної теорії валентності.

Засновник координаційної теорії А.Вернер (1893 р.) припустив, що на відміну від звичайних сполук у комплексних сполуках елементи виявляють, крім головної валентності, ще й додаткову, побічну. Завдяки дії сил саме побічної валентності відбувається процес комплексоутворення. Проте в побудованому комплексі відмінність між головною та побічною валентностями зникає, тому всі зв'язки стають рівноцінними, їх називають **координаційними**.

Вернер підкреслив, що дія побічної валентності викликає зміцнення зв'язків між атомами. Наприклад, сполука PbCl_4 є надзвичайно нестійкою, а комплексна сполука $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$, що утворилась за рахунок побічної

валентності свинцю (+2), – досить міцна. Отже, у комплексних сполуках спостерігається стабілізація як вищих, так і нижчих валентних форм елемента.

У сучасному вигляді **координаційна теорія** А.Вернера, яка постійно поглиблюється та доповнюється, містить декілька основних положень.

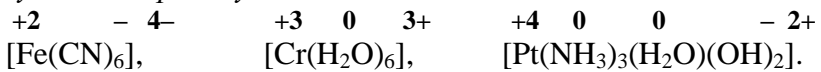
1 У молекулі комплексної сполуки атом (іон), який за рахунок головної та побічної валентностей координує навколо себе певну кількість нейтральних молекул чи протилежно заряджених іонів, називається **центральним атомом**, або **комплексоутворювачем**.

Найчастіше у ролі комплексоутворювача виступають позитивно заряджені іони (рідше – атоми) d– та p–металів, інколи – лужноземельних і навіть лужних металів, а також неметалів (B, Si, P, As).

2 З центральним атомом безпосередньо сполучаються молекули чи іони, які називаються координованими групами, адендами, або **лігандами**.

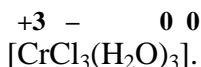
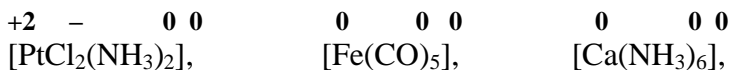
3 *Комплексоутворювач разом із лігандами складає внутрішню сферу комплексної сполуки, або просто комплекс*, який при написанні координаційної формули береться у квадратні дужки, щоб підкреслити монолітність внутрішньої сфери: $K_3[Fe(CN)_6]$, $Na[BF_4]$.

Заряд внутрішньої сфери визначається алгебраїчною сумою ступеня окиснення комплексоутворювача і сумісних зарядів усіх лігандів:



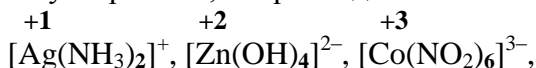
4 Якщо ступінь окиснення комплексоутворювача за абсолютною величиною не дорівнює сумі зарядів усіх лігандів, то комплексна сполука містить **зовнішню сферу**, яку записують поза квадратними дужками: $[Ag(CN)_2]Cl$, $K[Ag(NH_3)_2]$. Однак існують і нейтральні комплекси,

позбавлені зовнішньої сфери, їх іноді називають комплексними неелектролітами:



5 *Загальна кількість координаційних валентностей, за допомогою яких комплексоутворювач у внутрішній сфері зв'язаний із лігандами, називається координаційним числом (к.ч.).*

Відомі координаційні числа від 1 до 9 і 12. Найпоширенішими є комплексні сполуки з координаційними валентностями 2, 4 та 6. Досить часто к.ч. буває вдвічі більшим, ніж ступінь окиснення комплексоутворювача, наприклад:



однак ця залежність не є суворою.

У загальному випадку к.ч. може мати змінну величину не тільки для різних комплексоутворювачів, але й для одного і того самого, тому що на кількість координованих лігандів впливають **певні чинники**:

- *Заряд ліганду.* Наприклад, координаційне число нікелю(+2) з нейтральними лігандами дорівнює 6, а з негативно зарядженими аніонами CN^- , між якими діють значні сили відштовхування, – тільки 4:



- *Розміри лігандів.* Комплекси, що містять невеликі за радіусом іони, характеризуються більшими величинами координаційних чисел, наприклад:



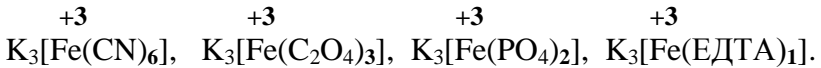
- *Природа зовнішньої сфери.* Наприклад, у комплексній сполуці $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ мідь(+2) має к.ч. 4, але якщо змінити іон SO_4^{2-} на більш громіздку зовнішню сферу, то координаційне число може збільшитися: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]_3(\text{PO}_4)_2$.
- *Властивості розчинника,* в якому утворюється комплексна сполука. Так, у полярному розчиннику – воді – найлегше виникають комплекси $[\text{Co}(\text{CNS})_1]^+$ і $[\text{Co}(\text{CNS})_2]$, а у малополярному – ацетоні – при тих самих умовах – $[\text{Co}(\text{CNS})_3]^{-}$ і $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$.
- *Концентрація реагуючих компонентів.* При збільшенні концентрації помітно виявляється тенденція до утворення більш складніших комплексів. Наприклад, у розведених розчинах вдається ідентифікувати існування лише $[\text{Fe}(\text{CNS})_1]^{2+}$, у той час як із зростанням концентрацій реагуючих речовин утворюються складніші комплекси: від $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$ аж до $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$.

6 Різні ліганди можуть займати біля центрального атома різну кількість координаційних місць.

Кількість місць, що займає навколо комплексоутворювача окрема координована група, називається координаційною ємністю ліганду.

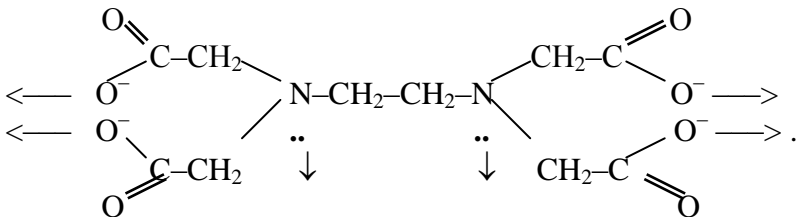
Як правило, певний ліганд виявляє постійну координаційну ємність, але для багатозарядних лігандів вона може набувати змінних величин. Наприклад, у сполуці $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Cl}$ аніон SO_4^{2-} займає два координаційних місця, а у $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\text{Cl}$ – тільки одне, тому і координаційна ємність ліганду SO_4^{2-} у цих сполуках дорівнює відповідно 2 і 1.

З цієї причини один і той самий комплексоутворювач з різними лігандами за однакових умов дає комплекси різного вигляду, наприклад:



За координаційною ємністю розрізняють такі ліганди.

- *Монодентантні*, які займають одне координаційне місце, наприклад, аніони Cl^- , CN^- , Br^- , F^- , I^- чи нейтральні молекули H_2O , NH_3 , CO .
- *Бідентантні*, які займають по два координаційних місця. До них належать деякі органічні сполуки: гідразин $\text{NH}_2\text{—NH}_2$, амінооцтова кислота $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$, етилендіамін $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$, а також іони SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ та інші. Однак необхідно пам'ятати, що ці іони іноді можуть сполучатися з комплексоутворювачем лише одним координаційним зв'язком, як було показано на прикладі сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\text{Cl}$.
- *Полідентантні*, яким притаманна велика координаційна ємність (3–6). Одним із найважливіших полідентантних лігандів є аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти (скорочено позначається ЕДТА), який має координаційну ємність 6:



У структурній формулі ЕДТА стрілками показані атоми, за рахунок яких утворюється шість зв'язків з комплексоутворювачем.

3 КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Існує декілька класифікацій комплексних сполук. Залежно від ознаки, яку беруть до уваги, одну і ту саму комплексну сполуку можна віднести одночасно до різних видів.

1 За знаком заряду розрізняють такі комплексні сполуки:

- *катіонні*, які містять позитивно заряджену внутрішню сферу, наприклад: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
- *аніонні* з негативно зарядженою внутрішньою сферою, наприклад: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$;
- *нейтральні*, які позбавлені зовнішньої сфери: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$;
- *бікомплексні*, що складаються з двох комплексних іонів, наприклад: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

2 Залежно від природи лігандів розрізняють:

- *аквакомплекси*, що містять у внутрішній сфері молекули води, наприклад: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$;
- *аміакати*, в яких лігандами є молекули аміаку: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;
- *карбоніли*, що мають за ліганди молекули оксиду вуглецю (II): $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;
- *гідроксокомплекси*: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$;
- *ацидокомплекси*, в яких лігандами є аніони різних кислот, у тому числі оксалатні ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), галогенідні (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), ціанідні (CN^-), сульфатні (SO_4^{2-}), тіосульфатні ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), нітратні (NO_3^-), нітритні (NO_2^-) тощо;

- *змішані комплекси*, у внутрішній сфері яких містяться ліганди різної природи: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

3 За кількістю ядер комплекси бувають:

- *моноядерні*, в яких міститься тільки один комплексоутворювач:
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$;
- *поліядерні*, в яких є два чи більше комплексоутворювачів.

Прикладом дwoядерного комплексу може бути сполука $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$, в якій два комплексоутворювачі (Cr^{3+}) сполучаються через групу OH. Така зв'язувальна група називається **містковою**. За місткові можуть функціонувати частинки з неподіленими електронними парами: F^- , Cl^- , O^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , NH_2^- , NH_2^- та інші.

Поліядерні комплекси, в яких містки утворені гідроксильними групами, називаються **оловими**. За структурою місткова гідроксильна група відрізняється від лігандного гідроксилу в одноядерних комплексах. В олових комплексах координаційне число кисню в OH-групі дорівнює 3, оскільки атом кисню одночасно зв'язаний з двома комплексоутворювачами і одним атомом водню.

Багатоядерні комплекси ще недостатньо вивчені, однак відомо, що вони можуть містити декілька місткових груп. Прикладом багатоядерних комплексів є полікислоти. Серед них розрізняють **ізополікислоти**, ядра яких утворені атомами одного елемента, і **гетерокислоти**, в яких містковий кисень сполучає ядра, утворені різними елементами:

$\text{H}_2[\text{O}_3\text{Cr}-\text{O}-\text{CrO}_3]$ – дихромова кислота;

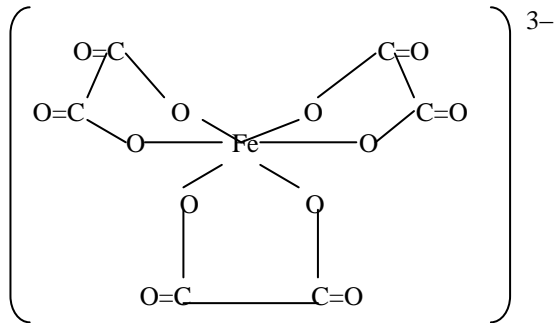
$\text{H}_2[-\text{O}-\text{SiO}_2-\dots-\text{SiO}_2-\text{O}-]$ – поліметакремнієва кислота;

$\text{H}_3[\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{MoO}_3]$ – фосфорномолібденова кислота.

Схильність до утворення полікислот виявляють деякі неметали (B, P, As, Si), а також d-метали V і VI груп періодичної системи.

До багатоядерних комплексів належать і **кластерні сполуки**, в яких центральні атоми-ядра сполучені між собою безпосередньо: $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$.

4 За відсутністю або наявністю замкнених структур комплексні сполуки поділяють на прості та циклічні. У простих комплексах ліганди займають одне координаційне місце, а полідентантні ліганди, сполучені декількома зв'язками з одним і тим самим комплексоутворювачем, дають циклічні комплекси, наприклад, оксалатний комплекс заліза (III) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$:



5 Надкомплексні сполуки, в яких кількість лігандів перевищує координаційну валентність центрального атома. Так, у сполуці $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ координаційна валентність міді (II) дорівнює 4, тому внутрішня сфера містить чотири молекули води, а п'ята молекула H_2O приєднується до комплексу за допомогою водневих зв'язків, тому вона сполучена з комплексоутворювачем менш міцно і в координаційній формулі записується після зовнішньої сфери:



4 НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Згідно з Міжнародною номенклатурою IUPAC назви комплексних сполук утворюються відповідно до певних правил.

1 Порядок переліку іонів. У назві *аніонної* комплексної сполуки після переліку лігандів зазначається корінь латинської назви комплексоутворювача з додаванням закінчення **-ат** та його ступеня окиснення (римською цифрою у дужках), а потім окремо – українська назва катіона у родовому відмінку. Наприклад:

$\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ – гексагідроксоплюмбат(II) калію,

$\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$ – тетраїодомеркурат(II) натрію,

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексаціаноферат(III) калію.

При називанні *катіонної* комплексної сполуки спочатку наводять назву аніона у називному відмінку, далі окремим словом перелічують ліганди, додаючи українську назву комплексоутворювача у родовому відмінку та його ступінь окиснення:

$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ – нітрат тетраквасвинцю(II),

$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – хлорид тетраамінртуті(II),

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат гексаквасаліза(III).

У назві *нейтрального* комплексу, яка записується одним словом, після переліку лігандів подають українську назву комплексоутворювача у називному відмінку та його ступінь окиснення:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – трихлоротриамінкобальт,

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбонілзалізо,

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородіамінплатина.

2 Перелік лігандів та їх назви. Ліганди у комплексі перелічують без розділення їх дефісом один від одного у такій послідовності: аніонні, нейтральні, катіонні.

При називанні *аніонних лігандів* дотримуються такого порядку: гідридо H^- , оксо O^{2-} , гідроксо, потім згідно з алфавітом (не урахувуючи множувальних префіксів „ди”, „три”, „тетра” тощо) – прості ліганди з додаванням закінчення „о” (бромо Br^- , йодо I^- , хлоро Cl^-), поліатомні аніони(нітрато NO_3^- , нітрито NO_2^- , оксалато $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, сульфато SO_4^{2-} , тіосульфато $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, фосфато PO_4^{3-} , ціано CN^-), органічні аніони (аміноацетато $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, етилендіамінтетраацетато ЕДТА, етиледіамін Ен)

Нейтральні ліганди називають так: аква H_2O , амін NH_3 , карбоніл CO , нітро NO_2 . Щодо катіонних лігандів, які зустрічаються дуже рідко, то їх ми залишимо поза розглядом. У прикладах, що наводяться нижче, аніонні

ліганди виділені жирним шрифтом, а нейтральні – курсивом:

- $K_2[Pt(NO_2)_2Cl_4]$ – динітритотетрахлороплатинат(IV) калію,
 $K_2[UO_2Cl_4]$ – диоксотетрахлороурнат(VI) калію,
 $[PtClEn_4]SO_4$ – сульфат **хлор**тетраетилендіамін–платини(IV),
 $Co(NH_3)_4Br(H_2O)](NO_3)_2$ – нітрат **бромо**акватетраамін–кобальту(III),
 $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ – гекса**ціано**ферат(III) гекса**амін**кобальту(III),
 $[Nd(H_2O)_9](BrO_3)_3$ – бромат **нонакванеодим**у(III).

3 Префікси для позначення кількості лігандів. Для лігандів з простою назвою використовують префікси, що походять від грецьких числівників: ди-, три-, тетра, пента-, гекса- тощо. Наприклад:

- $K_2[ReH_9]$ – **нона**гідридоренат(VII) калію,
 $K_4[SnF_8]$ – **окта**фторостанат(IV) калію,
 $[Al(H_2O)_5(OH)]SO_4$ – сульфат гідроксо**пента**акваалюмінію.

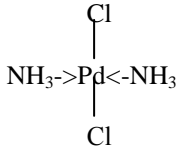
Якщо ліганд має складну назву, яка вже містить такі числівники, то використовують додаткові префікси „біс”, „трис”, „тетрис”. Наприклад:

- $[Fe(En)_3]Cl$ хлорид **трис**(етилендіамін)заліза(III).

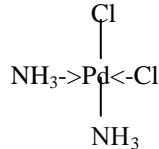
4 Назви місткових груп. Групи, що з'єднують два центри координації, позначають грецькою буквою μ (мю):

- $K_4[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]$ – ди- μ -гідроксотетра–оксалатодихромат(III) калію.

5 Геометричні ізомери. Цю групу комплексних сполук називають, використовуючи цифри або додаючи префікс „цис” (у випадку сусідніх положень однакових лігандів) чи „транс”, якщо однакові ліганди розміщуються з протилежних боків відносно комплексоутворювача:



Транс-дихлордіамін-
паладій(II), (1,4-дихлор-
діамінпаладій(II))



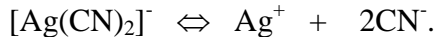
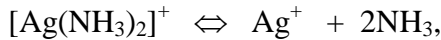
Цис-дихлордіамін-
паладій (II) (1,2-дихлор-
діамінпаладій (II))

5 СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

У розведених водних розчинах більшість комплексних сполук піддається *первинній дисоціації* на внутрішню та зовнішню сфери. При цьому комплексний іон, що утворюється, поводить себе як єдине ціле:



Поряд з цим процесом незначною мірою проходить *вторинна дисоціація* – розкладання внутрішньої сфери комплексу на складові частинки:



Оскільки комплексний іон виявляє себе як дуже слабкий електроліт, вторинна дисоціація підлягає закону діючих мас. Тому можна записати вираз константи рівноваги, яка у даному випадку називається **константою нестійкості** комплексного іона:

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6 \cdot 10^{-8},$$

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{[\text{Ag}^+].[\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 10^{-22}.$$

Константа нестійкості є мірою міцності внутрішньої сфери: чим меншу величину має $K_{\text{нест}}$, тим міцніший комплекс. Отже, з двох наведених вище прикладів більшу стійкість виявляє другий комплекс, оскільки йому відповідає менше значення константи нестійкості.

Іноді замість константи нестійкості використовують обернену їй величину – константу стійкості:

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7,$$

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{22}.$$

Більшому значенню константи стійкості відповідає більша концентрація комплексоутворювача у розчині під час стану рівноваги.

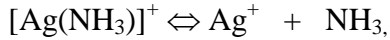
Детальніше вивчення комплексних сполук довело, що цей процес відбувається ступінчасто. Наприклад, від комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ відщеплюється спочатку одна молекула аміаку:



Рівновага першого ступеня характеризується константою

$$K_{\text{нест I}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+].[\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6 \cdot 10^{-4}.$$

Потім відривається друга молекула аміаку:



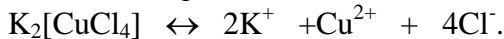
чому відповідає константа нестійкості другого ступеня:

$$K_{\text{нест II}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = 1 \cdot 10^{-4}.$$

Добуток констант нестійкості за першим та другим ступенями дає загальну константу нестійкості комплексу в цілому:

$$K_{\text{нест } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = K_{\text{нест I}} K_{\text{нест II}} = 6 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-8}.$$

Деякі комплексні сполуки мають дуже нестійку внутрішню сферу і досить великі значення констант нестійкості ($>10^{-1}$). До таких сполук, у першу чергу, належать подвійні солі, які у твердому стані та у висококонцентрованих розчинах мають координаційну структуру, а у розведених розчинах значною мірою розпадаються на іони, наприклад:



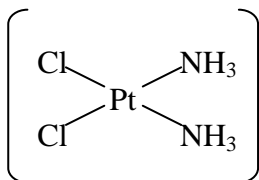
6 ІЗОМЕРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

У хімії комплексних сполук поширене явище ізомерії, при якому речовини одного складу мають різну молекулярну будову і різні властивості. Розрізняють декілька видів ізомерії.

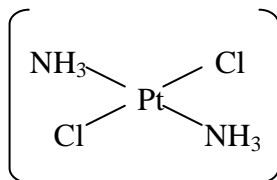
1 Просторова, або геометрична ізомерія, що спостерігається лише у тому випадку, коли комплексний іон містить неоднорідні ліганди, які можуть займати різні положення навколо комплексоутворювача. У цис-ізомерах однакові ліганди розміщуються один біля одного, а в транс-ізомерах – один напроти одного.

Цис-транс-ізомерія характерна для октаедричних та квадратних комплексів і неможлива для тетраедричних структур, а також для сполук з координаційними числами

2 і 3. Кількість ізомерів, що розрізняються розміщенням лігандів, залежить від будови комплексу і кількості неоднакових лігандів. Наприклад, існує два просторових ізомери $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ з різними властивостями:

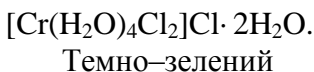
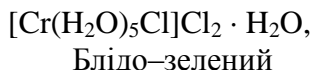
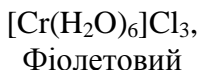


Цис-ізомер
(оранжеві кристали)



Транс-ізомер
(жовті кристали,
менш розчинні у воді)

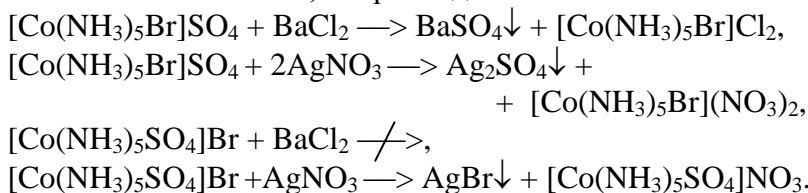
2 Сольватна ізомерія, яка виявляється у неоднаковому розподілі молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Якщо розчинником є вода, сольватну ізомерію називають **гідратною**. Наприклад, комплексна сполука загального складу $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ має такі ізомери:



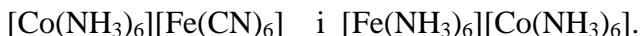
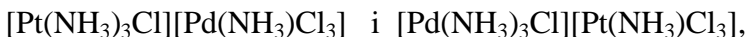
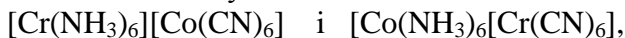
Оскільки ці комплекси відрізняються за структурою, їм притаманні різні властивості: спектри поглинання, забарвлення кристалів, кількість хлору, що осаджується із їх розчинів.

3 Іонізаційна ізомерія, що зумовлюється різним розподілом аніонів між внутрішньою та зовнішньою сферами. Так, комплексна сполука загального складу

$\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ має два іонізаційних ізомери: червоно-фіолетовий $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ і червоний $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$. Для обох сполук координаційні ємності лігандів Br^- і SO_4^{2-} однакові і дорівнюють 1. Обидва ізомери розрізняються за своїми властивостями, наприклад:



4 Координаційна ізомерія, яка виявляється тільки в багатоядерних комплексах, коли різні комплексоутворювачі можуть обмінюватися своїми лігандами без зміни загального складу:



7 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

Відносно природи хімічного зв'язку в комплексних сполуках існує декілька сучасних теорій, які не містять протилежних тверджень, однак доповнюють одна одну, трактуючи одні й ті самі питання з різних точок зору. Всі вони, як правило, приводять до ідентичних результатів.

1 Електростатична модель Косселя і Магнуса, яка розглядає хімічний зв'язок у комплексних сполуках, виходячи із закону Кулона. При цьому припускається, що всі частинки у комплексному іоні є недеформованими

кульками з певними зарядами і радіусами. Стійкий комплекс утворюється, коли сили притягання лігандів до комплексоутворювача зрівноважують сили відштовхування між лігандами. При збільшенні кількості лігандів сили відштовхування між ними починають переважати, і комплекс втрачає свою стійкість.

Ця теорія дозволила оцінити стійкість комплексів та передбачити координаційні числа комплексоутворювачів і просторове розміщення лігандів. На основі кулонівської взаємодії заряджених частинок з урахуванням принципу найменшої енергії системи вдалося обчислити оптимальні значення координаційних чисел: вони дорівнюють 1 або 2, якщо ступінь окиснення центрального атома складає +1, 2 або 4, якщо ступінь окиснення +2 та 4, 5 або 6 при ступені окиснення +3. Крім того, було показано, що просторова будова комплексу залежить від величини координаційного числа.

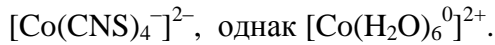
Відповідно до закону Кулона міцність комплексу зростає із збільшенням заряду комплексоутворювача і зменшенням радіусів лігандів. Наприклад, для галогенідних комплексів алюмінію (+3) стійкість зменшується у напрямку від $[\text{AlF}_4]^-$ до $[\text{AlCl}_4]^-$, оскільки у цьому ряді закономірно збільшується радіус лігандів.

Встановлено, що стійкість комплексів з однаковими лігандами тим більша, чим вищий ступінь окиснення виявляє комплексоутворювач, як це бачимо із порівняння констант нестійкості аміакатів міді (+1) і (+2) та ціанідних комплексів заліза (+2) і заліза (+3):

$$K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+} = 10^{-11} \quad \text{і} \quad K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}} = 10^{-12},$$

$$K_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^{+2} = 10^{-24} \quad \text{і} \quad K_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}}^{+3} = 10^{-31}.$$

Електростатична модель обґрунтувала значення координаційних чисел залежно від природи лігандів. Оскільки сили відштовхування між однойменно зарядженими іонами більші, ніж між нейтральними лігандами, координаційне число у комплексі з нейтральними лігандами завжди вище, ніж у комплексі з аніонними лігандами, наприклад:



Незважаючи на простоту і наочність, електростатична теорія має певні недоліки і не може пояснити деякі факти: існування комплексів з комплексоутворювачем у нульовому ступені окиснення та нейтральними лігандами, наприклад

о о
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]^0$ та ін., більшу стійкість комплексів 4d- і 5d-металів порівняно з комплексами 3d-металів, магнітні та оптичні властивості комплексних сполук тощо.

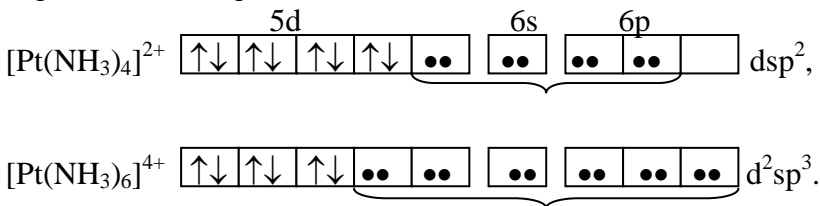
2 Метод валентних зв'язків, запропонований Полінгом і Слейтером (1934 р.), у застосуванні до комплексних сполук базується на декількох основних положеннях.

1 Між комплексоутворювачем і лігандом у комплексі виникає донорно-акцепторний зв'язок, на утворення якого ліганди (донори) надають свої неподілені електронні пари, а комплексоутворювач (акцептор) – вакантні орбіталі. Міцність зв'язків залежить від величини області перекривання орбіталей: чим вона більша, тим стійкіший комплекс. Наприклад, при утворенні донорно-

акцепторного зв'язку в катіоні NH_4^+ sp^3 -гібридизований атом азоту ($1s^2 2s^2 2p^3$), який витрачає три одноелектронні орбіталі на сполучення з трьома атомами водню за обмінним механізмом, надає свою двоелектронну орбіталь (неподілену електронну пару), а іон H^+ – вакантну орбіталь. Подібно побудований і комплекс $[\text{BF}_4]^-$, в якому донором електронної пари є аніон F^- , а акцептором – атом бору з молекули BF (за рахунок вільної орбіталі на зовнішньому шарі).

2 Атомні орбіталі, що беруть участь в утворенні зв'язків, піддаються гібридизації, тип якої зумовлюється кількістю, природою та електронною структурою лігандів і яка, в свою чергу, зумовлює геометричну будову комплексу.

Якщо в утворенні донорно-акцепторного зв'язку беруть участь sp -гібридні орбіталі, то комплекс має лінійну будову, якщо sp^3 -гібридні – тетраедричну, якщо dsp^2 -квадратну, якщо dsp^3 -тригональну біпіраміду, якщо d^2sp^3 -октаедричну. Наприклад, катіони Pt^{2+} і Pt^{4+} у комплексах $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ оточені різною кількістю лігандів і зазнають різної гібридизації, тому і мають різну будову: квадратну за рахунок dsp^2 -гібридизації в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і октаедричну за рахунок d^2sp^3 -гібридизації в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$. На схемі електронні пари комплексоутворювачів показані стрілками, а електронні пари лігандів – крапками:



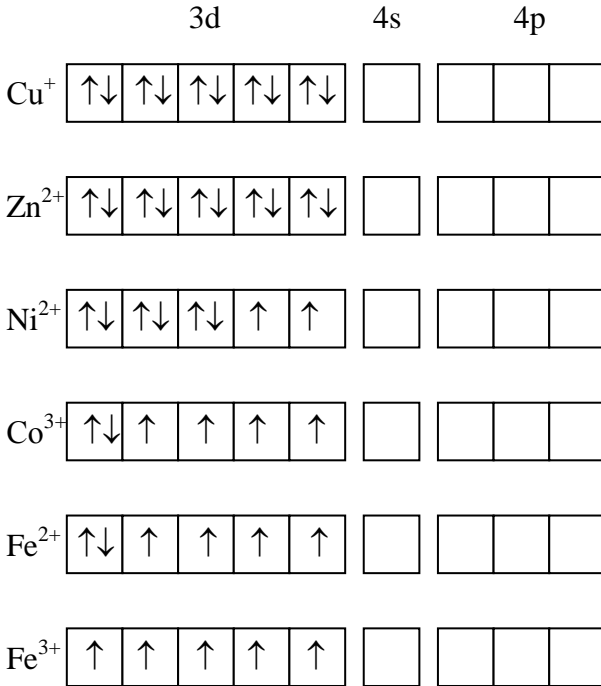
3 Додаткове зміцнення комплексу забезпечується виникненням поряд із σ -зв'язками і π -зв'язків. Це

спостерігається, якщо зайнята електронами орбіталь комплексоутворювача перекривається з вакантною орбітальною лігандів – так звана π -дативна взаємодія. Перерозподіл електронної густини внаслідок σ - і π -перекривання має протилежні напрямки: при σ -зв'язку електронна густина переноситься на комплексоутворювач, а при π -зв'язку – на ліганди.

4 Міцність і властивості комплексів значною мірою залежать від ступеня перекривання орбіталей комплексоутворювача і лігандів. Зокрема, при утворенні октаедричних комплексів гібридизація може здійснюватися або з використанням зовнішніх d -орбіталей, або внутрішніх d -орбіталей. У першому випадку комплекси типу sp^3d^2 називають *зовнішніми*, або *високоспіновими*, а комплекси типу d^2sp^3 – *внутрішньоорбітальними*, або *низькоспіновими*. У високоспінових комплексах зв'язки утворюються більш віддаленими і менш щільними орбіталями, тому зв'язок комплексоутворювача з лігандами слабший, ніж при внутрішньоорбітальній гібридизації. Наприклад, у комплексі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ катіон Co^{3+} зазнає внутрішньоорбітальної гібридизації, а у комплексі $[\text{CoF}_6]^{3-}$ – зовнішньоорбітальної. З цієї причини $[\text{CoF}_6]^{3-}$ більш реакційноздатний, у ньому легко проходить заміщення F^- на інші ліганди.

5 Магнітні властивості комплексу пояснюються характером забудови орбіталей комплексоутворювача. За наявності неспарених електронів комплекс виявляє парамагнітні властивості, а якщо всі електрони спарені, то комплекс діамагнітний.

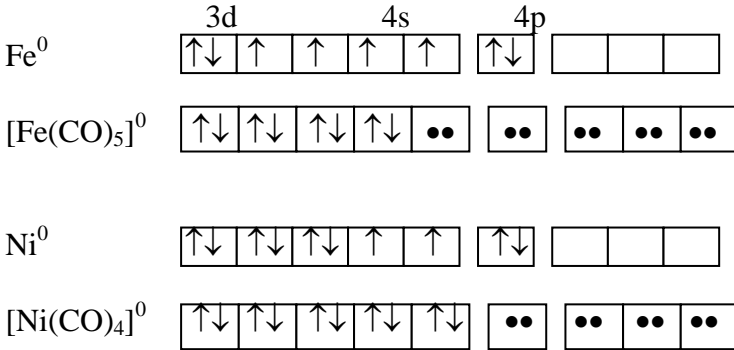
Розглянемо за допомогою методу валентних зв'язків (ВЗ) електронну структуру комплексів, утворених деякими іонами $3d$ -металів з такими електронними конфігураціями:



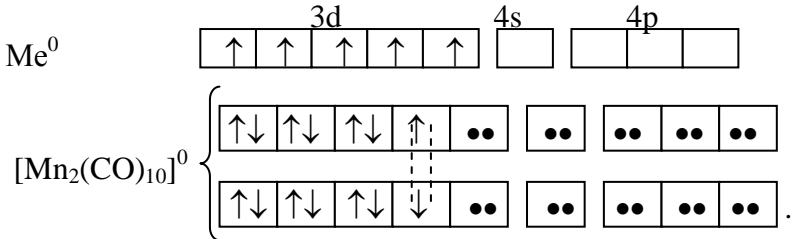
При утворенні комплексу розподіл електронів на 3d-орбіталах може змінюватися чи залишатися таким самим, як і в ізольованому катіоні, як це бачимо з порівняння розглянутих структур з тими, що наведені в табл. 1. Деякі з них зберегли свою електронну структуру, тоді як в інших відбувалося спарювання електронів. Звільнені при цьому орбіталі беруть участь в утворенні σ -зв'язків з лігандами.

Метод ВЗ дає можливість зрозуміти будову комплексів з нейтральними лігандами. Наприклад, у карбонілах роль комплексоутворювачів відіграють атоми перехідних металів у нульовому ступені окиснення, а лігандів – нейтральні молекули оксиду вуглецю (II).

Карбоніли металів є діаманітними речовинами, оскільки усі електрони металів спарені:



Якщо атом металу містить непарну кількість електронів, то виникає **кластер** зі зв'язком метал–метал. Наприклад, карбоніл марганцю $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]^0$ належить до кластерів:



Метод ВЗ має деякі недоліки

- Не розглядає комплексні сполуки з багатоцентровими зв'язками.
- Не може передбачити оптичні властивості комплексних сполук, оскільки не враховує збуджений стан комплексоутворювача.
- Не може пояснити, чому комплекси деяких металів, побудовані у формі квадрата, мають достатню міцність і не переходять у більш симетричні тетраедричні комплекси.

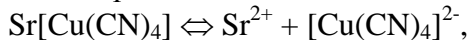
8 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ з теми “Комплексні сполуки” (варіант 26)

ПРИКЛАД 1 Скласти координаційну формулу комплексної сполуки, що містить частинки Cu^{2+} , CN^- , Sr^{2+} , написати рівняння первинної та вторинної дисоціації, а також вираз константи нестійкості.

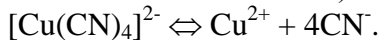
Розв'язання. Спочатку необхідно визначити центральний атом, або комплексоутворювач. Це може бути Cu^{2+} чи Sr^{2+} . Однак зважаючи на те, що найчастіше у ролі комплексоутворювача виступають іони d-елементів, вважаємо, що центральним атомом буде іон Cu^{2+} . Координаційне число, як правило, вдвічі більше за ступінь його окиснення, тому для Cu^{2+} воно дорівнюватиме 4.

Лігандами можуть бути електронейтральні молекули, що містять атоми з неподіленими електронними парами, або негативно заряджені іони, до яких належать частинки CN^- . Таким чином, одержуємо формулу $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ – тетраціанокупрат (II) стронцію.

Первинна, або електролітична дисоціація відбувається згідно з рівнянням:



а вторинна (дисоціація комплексного іона) –



Константа нестійкості являє собою константу рівноваги вторинної дисоціації

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-28}.$$

ПРИКЛАД 2 Визначити можливість самочинного проходження дисоціації комплексного іона залежно від характеру зміни енергії Гіббса.

Розв'язання Характер зміни енергії Гіббса пов'язаний з константою нестійкості співвідношенням

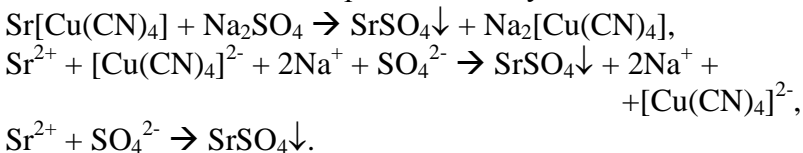
$$\Delta G_{298}^0 = -2,303 RT \lg K_{\text{нест}} = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \lg 5 \cdot 10^{-28} = -5706 \cdot (-28 + \lg 5) = -5706 \cdot (-28 + 0,7) = +155770 \text{ Дж/моль} = 155,8 \text{ кДж/моль}.$$

Додатне значення енергії Гіббса ($\Delta G_{298}^0 > 0$) свідчить про те, що самочинне проходження дисоціації комплексного іона практично неможливе.

ПРИКЛАД 3 Написати рівняння реакції обміну комплексної сполуки з речовиною А (Na_2SO_4) об'ємом 0,4 л і концентрацією 0,5 моль/л.

Розрахувати масу і молярну концентрацію комплексної сполуки, а також концентрацію комплексоутворювача (моль/л) у вихідному розчині.

Розв'язання. Рівняння реакції обміну



Визначимо кількість речовини Na_2SO_4 , що реагує з комплексною сполукою:

$$v_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = C_M \cdot V = 0,4 \cdot 0,5 = 0,2 \text{ моль}.$$

З рівняння реакції бачимо, що $v(\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]) = v([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}) = v(\text{Na}_2\text{SO}_4)$.

Отже, маса комплексної сполуки

$$m(\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]) = v \cdot M = 0,2 \cdot 256 = 51,2 \text{ г},$$

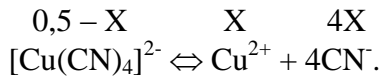
а її молярна концентрація

$$C_M = \frac{v}{V} = \frac{0,2}{0,4} = 0,5 \text{ моль/л}.$$

Для визначення молярної концентрації Cu^{2+} скористаємося рівнянням дисоціації комплексної сполуки $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$. Оскільки первинна дисоціація проходить повністю, можна вважати, що молярна концентрація комплексного іона дорівнює молярній концентрації усієї сполуки:

$$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{2-} = [\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]] = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Нехай концентрація тієї частини $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, що піддається вторинній дисоціації, дорівнює X , тоді згідно з рівнянням дисоціації рівноважна концентрація комплексоутворювача Cu^{2+} теж дорівнює X , а концентрації лігандів CN^- - $4X$. Концентрація недисоційованої частини комплексного іона: $0,5-X$:



Підставимо ці значення у вираз константи нестійкості

$$\frac{X (4X)^4}{(0,5 - X)} = 5 \cdot 10^{-28},$$

звідки $X = 6,25 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Отже, рівноважна концентрація комплексоутворювача

$$[\text{Cu}^{2+}] = 6,25 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

ПРИКЛАД 4 Обчислити зміну концентрації комплексоутворювача при додаванні речовини В (NaCN) об'ємом 0,85 л з концентрацією 0,30 моль/л до вихідного розчину комплексної сполуки.

Розв'язання. Введення у розчин комплексної речовини NaCN приводить до збільшення загального об'єму розчину

і до зменшення концентрацій комплексного іона і речовини NaCN.

$$V_{\text{заг}} = V_{\text{р-ну компл. спол}} + V_{\text{р-ну NaCN}} = 0,40 + 0,85 = 1,25 \text{ л.}$$

$$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}] = \frac{v}{V} = \frac{0,2}{1,25} = 0,16 \text{ моль/л.}$$

Кількість речовини NaCN (а отже й CN^-) у її розчині

$$v_{\text{NaCN}} = v_{\text{CN}^-} = C_m \cdot V = 0,30 \cdot 0,85 = 0,255 \text{ моль.}$$

Концентрація CN^- у розчині після змішування

$$[\text{CN}^-] = \frac{0,255}{1,25} = 0,204 \text{ моль/л.}$$

Надмірна кількість іонів CN^- , що утворюються при дисоціації



сильно зміщує рівновагу комплексу $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ у бік зворотної реакції (згідно з принципом Ле Шательє), тому концентрацією іонів CN^- , що утворилися внаслідок дисоціації комплексу, можна знехтувати і вважати, що загальна концентрація $[\text{CN}^-] = 0,204 \text{ моль/л.}$

Підставивши ці значення у вираз $K_{\text{нест}}$, одержимо концентрацію Cu^{2+} в умовах надлишку іонів CN^- :

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot (0,204)^4}{0,16} = 5 \cdot 10^{-28},$$

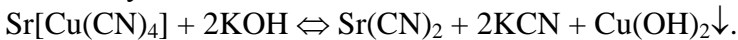
$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,16 \cdot 5 \cdot 10^{-28} / 0,204^4 = 0,8 \cdot 10^{-28} / 1,73 \cdot 10^{-3} = 4,6 \cdot 10^{-26} \text{ моль/л.}$$

Таким чином, при додаванні до 0,4 л 0,5 М розчину $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ (в якому концентрація Cu^{2+} складала

$6,25 \cdot 10^{-8}$ моль/л) 0,85 л 0,3 М розчину NaCN концентрація Cu^{2+} набула значення $4,6 \cdot 10^{-26}$, тобто зменшилася у $6,25 \cdot 10^{-8} / 4,6 \cdot 10^{-26} = 1,4 \cdot 10^{18}$ разів.

ПРИКЛАД 5 Написати рівняння можливого руйнування комплексного іона під дією речовини С (KOH) об'ємом 0,6 л і концентрацією 0,40 моль/л за рахунок утворення більш стійкої речовини Д, що має добуток розчинності $6,3 \cdot 10^{-20}$.

Розв'язання. Рівняння реакції можливого руйнування комплексу



При зливанні розчинів загальний об'єм утвореного розчину дорівнюватиме $0,4 + 0,6 = 1$ л.

Тому концентрації обох речовин зміняться:

$$[\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]] = [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}] = \frac{v}{V} = \frac{0,2}{1} = 0,2 \text{ моль/л.}$$

Концентрація Cu^{2+} у розчині після зливання позначимо X і розрахуємо за допомогою виразу константи нестійкості:

$$\frac{X \cdot (4X)^4}{(0,2 - X)} = 5 \cdot 10^{-28}, \text{ звідки } X = [\text{Cu}^{2+}] = 1,95 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

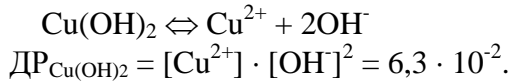
Кількість речовини KOH у його розчині

$$v(\text{KOH}) = C_M \cdot V = 0,6 \cdot 0,4 = 0,24 \text{ моль.}$$

Концентрація OH^- після зливання розчинів

$$[\text{OH}^-] = \frac{v}{V} = \frac{0,24}{1} = 0,24 \text{ моль/л.}$$

Руйнування комплексної сполуки внаслідок її взаємодії з КОН можливе, якщо добуток концентрації іонів $[\text{Cu}^{2+}]$ і $[\text{OH}^-]^2$ буде більшим за добуток розчинності $\text{ДР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$.



Добуток концентрації іонів у одержаному розчині
 $1,95 \cdot 10^{-6} \cdot 0,24^2 = 1,12 \cdot 10^{-7} > \text{ДР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$.

Оскільки добуток концентрацій Cu^{2+} і OH^- в одержаному розчині буде більшим за значення $\text{ДР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$, то утворюється осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$ і комплексний іон руйнується.

9 Індивідуальне домашнє завдання до теми “КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ”

1 Відповідно до номера варіанта виконайте завдання:

1.1 Складіть координаційну формулу комплексної сполуки, напишіть рівняння первинної та вторинної дисоціації, а також вираз константи нестійкості.

1.2 Визначте можливість самочинного проходження дисоціації комплексного іона за характером зміни енергії Гіббса: $\Delta G_{298}^0 = -2,303 RT \lg K_{\text{нест}}$.

1.3 Напишіть рівняння реакції обміну комплексної сполуки з речовиною А, обчисліть масу і молярну концентрацію комплексної сполуки, а також концентрацію комплексоутворювача (моль/л) у вихідному розчині.

1.4 Обчисліть зміни концентрації комплексоутворювача при додаванні речовини В до вихідного розчину комплексної сполуки.

1.5 Напишіть рівняння реакції можливого руйнування комплексної сполуки під дією речовини С і визначте, чи насправді відбувається руйнування за рахунок утворення більш стійкої речовини Д.

- 2 Для запропонованого варіанта виконайте такі завдання:
- 2.1 Складіть координаційні формули комплексних сполук А і В та назвіть їх.
 - 2.2 Визначте заряд комплексного іона, ступінь окиснення і координаційне число комплексоутворювача.
 - 2.3 Напишіть молекулярні та іонні рівняння електролітичної дисоціації та дисоціації комплексного іона, а також вираз константи нестійкості.
 - 2.4 Вкажіть клас комплексної сполуки за видом ліганду і заряду комплексу.
 - 2.5 Напишіть молекулярні та іонні рівняння реакцій утворення комплексної сполуки та руйнування комплексного іона.
 - 2.6 Поясніть з позицій методу валентних зв'язків (ВЗ) механізм утворення комплексу та його геометричну структуру для однієї речовини на вибір.

Таблиця 3

Ва- рі- ант	Частина, що належить комплексній сполуці	
	А	В
	2	3
1	$\text{NiI}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{Na}^+, \text{Co}^{3+}, 4\text{NO}_2^-, 2\text{NH}_3$
2	$\text{Mn}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{CNS})_2$	$\text{Cr}^{3+}, 5\text{H}_2\text{O}, 3\text{Cl}^-$
3	$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{Pt}^{2+}, \text{NO}_3^-$
4	$\text{Ni}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{RbCNS}$	$2\text{Na}^+, \text{Pt}^{4+}, 4\text{CN}^-, 2\text{Cl}^-$
5	$\text{CoBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{Cr}^{3+}, 3\text{NH}_3, 3\text{CNS}^-$
6	$\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$	$\text{Pt}^{2+}, 2\text{Cl}^-, 2\text{NH}_3$
7	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}^{3+}, 2\text{NH}_3, 4\text{H}_2\text{O}, 3\text{NO}_3^-$
8	$\text{HgCl}_2 \cdot \text{SrCl}_2$	$\text{Co}^{3+}, 4\text{NH}_3, 2\text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$
9	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$	$4\text{NH}_3, \text{Cr}^{3+}, \text{Cl}^-, 2\text{NO}_3^-$
10	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Pt}^{4+}, 2\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}, 2\text{Br}^-, 2\text{Cl}^-$

Продовження таблиці 3

11	$\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}^+, 4\text{OH}^-, 2\text{H}_2\text{O}, \text{Al}^{3+}$
12	$\text{CrF}_3 \cdot 3\text{KF}$	$\text{Pt}^{4+}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}$
13	$\text{AgOH} \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{K}^+, \text{Pt}^{2+}, \text{NH}_3, \text{NO}_2^-, 2\text{Cl}^-$
14	$\text{AgCN} \cdot \text{LiCN}$	$\text{Ba}^{2+}, 4\text{NO}_3^-, 2\text{Cl}^-, \text{Pt}^{4+}$
15	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}^{3+}, 2\text{H}_2\text{O}, 4\text{NH}_3, 3\text{Cl}^-$
16	$\text{GeCl}_4 \cdot 2\text{CsCl}$	$\text{Pt}^{2+}, 2\text{H}_2\text{O}, 2\text{Cl}^-$
17	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{Cr}^{3+}, 3\text{CNS}^-, 4\text{NH}_3$
18	$\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$	$\text{H}^+, \text{Co}^{3+}, 2\text{H}_2\text{O}, 4\text{CN}^-$
19	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pd}^{2+}, 2\text{NH}_3, 2\text{CN}^-$
20	$\text{Zn}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{RbCNS}$	$3\text{Cl}^-, 2\text{H}_2\text{O}, \text{Co}^{3+}, 4\text{NH}_3$
21	$\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{Cr}^{3+}, 3\text{Cl}^-, 3\text{H}_2\text{O}, 3\text{NH}_3$
22	$\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NaCl}$	$2\text{Na}^+, \text{NO}, 5\text{CN}^-, \text{Fe}^{3+}$
23	$\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{Cr}^{3+}, 4\text{H}_2\text{O}, 3\text{Cl}^-$
24	$\text{AuCN} \cdot \text{KCN}$	$2\text{CNS}^-, 2\text{NH}_3, \text{Cu}^{2+}$
25	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rh}^{2+}, 2\text{I}^-, 3\text{NH}_3$
26	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NaOH}$	$\text{Cr}^{3+}, 4\text{NH}_3, 3\text{Cl}^-$

3 Згідно із запропонованим варіантом виконайте такі завдання.

1	Розчини солей міді (II) утворюють з лугами блакитний осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а з сульфідом амонію – чорний осад CuS . Чим можна пояснити, що концентрований розчин сульфату тетраамінміді (II) утворює осад з сульфідом амонію і не дає осаду з лугом? Напишіть відповідні рівняння реакцій у молекулярній та іонній формах
2	Йодид срібла розчиняється у KCN і не розчиняється у NH_4OH . Напишіть відповідні молекулярні та іонні рівняння реакцій і поясніть, який іон- $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ чи $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ - має менше значення $K_{\text{нест}}$

3	У розчині якої комплексної сполуки – $K_2[CdI_4]$ чи $K_2[Cd(CN)_4]$, що мають однакову концентрацію 0,1 моль/л, міститься більша кількість іонів Cd^{2+} , якщо $K_{нест. [CdI_4]^{2-}} = 8 \cdot 10^{-7}$ і $K_{нест. [Cd(CN)_4]^{2-}} = 1 \cdot 10^{-17}$. Відповідь підтвердіть розрахунками
4	Сіль $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ має декілька ізомерів. Запишіть їх координаційні формули і вирази $K_{нест.}$ Який із цих комплексів має найменше значення константи нестійкості? Чому?
5	Чи буде випадати осад $CdCO_3$, якщо до 500 мл 0,01М розчину $[Cd(NH_3)_4]SO_4$ додати однаковий об'єм 0,0001 М розчину Na_2CO_3 ? $DP_{CdCO_3} = 2,5 \cdot 10^{-14}$; $K_{нест. [Cd(NH_3)_4]^{2+}} = 8 \cdot 10^{-8}$
6	При додаванні KCN до розчину тетраамінцинку утворюється розчинний тетраціаноцинкат калію. Напишіть молекулярні та іонні рівняння, вирази $K_{нест.}$ відповідних комплексів і визначте, який з них має менше значення константи нестійкості
7	У якому розчині міститься більша кількість іонів CN^- : у 200 мл 0,1 М розчину $K[Au(CN)_2]$ чи у 0,5 л 0,01 М розчину $K_2[Hg(CN)_4]$? $K_{[Au(CN)_2]^-} = 5 \cdot 10^{-39}$, $K_{[Hg(CN)_4]^{2-}} = 3 \cdot 10^{-42}$
8	Із розчину комплексної солі $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ нітрат срібла осаджає весь хлор, а із розчину $CoCl_3 \cdot x 5NH_3$ – лише 2/3 хлору. Напишіть координаційні формули цих сполук, рівняння їх дисоціації в молекулярній та іонній формах, а також вираз константи нестійкості
9	При додаванні KI до розчину нітрату ртуті (II) спочатку випадає осад, який потім розчиняється у надлишку йодиду калію, а при додаванні KI до розчину нітрату міді випадає осад, що не розчиняється навіть у великому надлишку KI . Поясніть це явище, напишіть відповідні молекулярні та іонні

	рівняння реакцій
10	Напишіть координаційні формули солей: $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$ і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$, а також рівняння їх дисоціації, зважаючи на те, що при додаванні лугу до розчину кожної солі осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$ випадає тільки у другому випадку. Складіть молекулярні та іонні рівняння відповідних реакцій. Який комплексний іон має менше значення константи нестійкості?
11	Чому при додаванні азотної кислоти до розчину хлориду діамінсрібла утворюється осад AgCl ? Напишіть молекулярне та іонне рівняння відповідної реакції і поясніть причину руйнування комплексу
12	У розчині якої солі - $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ чи $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – концентрація іонів CN^- буде більшою, якщо молярна концентрація обох солей дорівнює $0,1 \text{ моль/л}$? $K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \cdot 10^{-21}$ $K_{\text{нест}} [\text{Au}(\text{CN})_2]^- = 5 \cdot 10^{-39}$
13	Сіль $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ має два ізомери. Розчин одного з них дає осад при додаванні BaCl_2 , а другого – при дії AgNO_3 . Напишіть координаційні формули цих сполук, молекулярні та іонні рівняння відповідних реакцій і вирази $K_{\text{нест}}$
14	Чи буде випадати осад CdS , якщо до 1 л $0,05 \text{ М}$ розчину тетраціанокадмату калію додати 1 л розчину K_2S концентрації $0,1 \text{ моль/л}$? $\text{ДР}_{\text{CdS}} = 1 \times 10^{-29}$; $K_{\text{нест}} [\text{Cd}(\text{CN})_2]^{2-} = 1 \cdot 10^{-17}$
15	Концентрація солей $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ в їх розчинах становить 1 моль/л . У розчині якої солі концентрація комплексоутворювача буде більшою? Відповідь дайте на підставі розрахунків. $K_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 8 \cdot 10^{-8}$; $K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2 \cdot 10^{-13}$; $K_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 4 \cdot 10^{-10}$

16	Комплексний іон $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ має парамагнітні властивості і тетраедричну будову молекули, а у $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ - квадратна форма молекули і діамагнітні властивості. Поясніть цю відмінність на основі теорії будови комплексних сполук
17	Розчини солей кадмію утворюють з лугами осад $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а з сірководнем – осад CdS . Чим пояснити, що розчин тетраціанокадмату не дає осаду з лугом, однак утворює його з сірководнем? Складіть відповідні молекулярні та іонні рівняння реакцій
18	Яка кількість іонів Hg^{2+} міститься в 0,2 л розчину $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ концентрації 0,1 моль/л? Чи буде змінюватися кількість іонів Hg^{2+} при додаванні до цього розчину 0,585 г NaCl ? $K_{[\text{HgI}_4]^{2-}} = 8 \cdot 10^{-16}$
19	Який комплексний іон міцніший: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ чи $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ чи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ чи $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Відповідь аргументуйте, не використовуючи значень $K_{\text{нест}}$
20	Обчисліть концентрацію іонів Ag^+ у 0,1М розчині $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, якщо у цьому розчині міститься 5,1 г/л. NH_3 . $K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 7 \cdot 10^{-8}$.
21	Яка маса Hg^{2+} міститься у 100 мл 0,01 М розчину $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$? Як зміниться концентрація іонів Hg^{2+} (та їх маса), якщо до розчину додати 0,45 г NaI ? $K_{[\text{HgI}_4]^{2-}} = 1 \cdot 10^{-30}$
22	Яка основа є більш сильною: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ чи $\text{Cu}(\text{OH})_2$? Яка кислота сильніша: HCN чи $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$? Чому? Яка сіль більше гідролізується за однакових умов: KCN чи $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, ZnCl_2 чи $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$? Відповідь мотивуйте
23	Яка кількість Zn^{2+} міститься в 0,5 л 0,05М розчину $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$? Як зміниться концентрація Zn^{2+} , якщо в цей розчин додати 0,05 моль KCN ?

	$\alpha_{\text{дис. KCN}} = 85\%$, $K_{\text{нест. [Zn(CN)}_4]^{2-}} = 1 \cdot 10^{-16}$.
24	Розрахуйте масу Cd^{2+} в 1 л 0,1М розчину $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$. Як зміниться концентрація Cd^{2+} , якщо в цей розчин додати 1,66 г KI? $K_{\text{нест. [CdI}_4]^{2-}} = 7,9 \cdot 10^{-7}$
25	Як метод валентних зв'язків (ВЗ) пояснює механізм утворення і геометричну форму комплексних іонів $[\text{BH}_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гинка Н.Л. Общая химия. – Ленинград, 1988. – 702 с.
2. Лучинский Г.П. Курс химии. – М., 1985. – 417 с.
3. Телегус В.С., Бодак О.І. Основи загальної хімії. – Львів, 2000. – 624 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М., 1988. – 640 с.
5. Угай Я.А. Общая химия. – М., 1984. – 440 с.