

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Ивановская государственная текстильная академия»
(ИГТА)

Кафедра химии

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Методические указания
для студентов технологических специальностей**

Иваново 2012

Методические указания предназначены для самостоятельного изучения раздела «Комплексные соединения» в рамках курса химии.

В них даются основные понятия о составе, классификации, номенклатуре, строении, получении и химических свойствах комплексных соединений. Образование химической связи в комплексных соединениях подробно рассматривается с позиций метода валентных схем и метода кристаллического поля.

Методические указания могут быть использованы студентами первого курса технологических специальностей очной и заочной форм обучения.

Составители: канд. хим. наук, проф. В.В. Васильев,
канд. техн. наук, доц. В.Р. Ополовников

Научный редактор канд. техн. наук, проф. Г.М. Прияткин
Редактор И.Н. Худякова
Корректор К.А. Торопова

Подписано в печать 11.05.2011. Формат 1/16 60x84. Бумага писчая.
Плоская печать. Усл.печ.л. 2,55. Уч.-изд.л. 2,44. Тираж 100 экз.
Заказ№

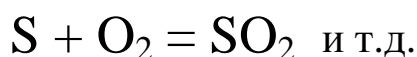
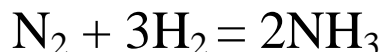
Редакционно-издательский отдел
Ивановской государственной текстильной академии
Копировально-множительное бюро
153000 г. Иваново, пр.Ф. Энгельса, 21

ВВЕДЕНИЕ

Все сложные вещества можно подразделить на две большие группы:

- а) соединения первого порядка или **БИНАРНЫЕ**;
- б) соединения высшего порядка или **МОЛЕКУЛЯРНЫЕ**.

К первой группе относятся сложные вещества, которые получаются из **простых** веществ. Например:

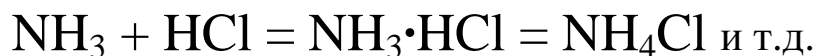


Ко второй группе относятся сложные вещества, которые получаются при соединении **сложных** веществ.

Например, оксид кальция может присоединять к себе воду, образуя новое химическое вещество. Если строение этого вещества неизвестно, его формулу можно записать в виде $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Точка между формулами обозначает не умножение, а **присоединение**. Таким образом записываются, в частности, формулы многих минералов.

Однако такая формула мало что говорит о химических свойствах соединения. Поэтому, для того чтобы четко обозначить класс соединения (в данном случае – основание) и, следовательно, его химические свойства, формулу пишут в виде $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Аналогично:



К соединениям такого рода относятся и **комплексные соединения**. В школьном курсе они встречались в тех разделах, где речь шла, например, о взаимодействии амфотерного гидроксида со щелочью:



О том, что в данном случае мы имеем дело с комплексными соединениями, говорят характерные для формул комплексных со-

единений квадратные скобки. Чем же комплексные соединения отличаются от других соединений высшего порядка?

Основоположником теории комплексных соединений можно считать немецкого ученого Альфреда Вернера, опубликовавшего в 1893 году свою работу «О координационной теории комплексных соединений». Большой вклад в развитие учения о комплексных соединениях сделан русскими и советскими учеными – Л.А. Чугаевым, А.А. Гринбергом, Н.С. Курнаковым, К.Б. Яцимирским и др.

Согласно современным представлениям, для комплексных соединений характерно, во-первых, определенное **строение**, во-вторых, специфически протекающий процесс **диссоциации**.

1. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Строение комплексных соединений рассмотрим на примере вещества $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$. Схематично строение этого вещества показано на рис.1.

В центре комплексного соединения находится **комплексообразователь**. В данном случае это ион Zn^{2+} . В формуле комплексного соединения комплексообразователь записывается сразу же после первой квадратной скобки.

К комплексообразователю прочно присоединяются частицы с противоположным знаком заряда. Они называются **лигандами**. В рассматриваемом соединении это ионы OH^- .

Число лигандов называется **координационным числом**. В нашем случае координационное число равно 4.

Комплексообразователь вместе с лигандами образует **внутреннюю сферу** комплексного соединения или **комплексный ион**.

Внутренняя сфера в химической формуле выделяется квадратными скобками.

Как правило, положительный заряд комплексообразователя и отрицательные заряды лигандов не уравнивают друг друга. Поэтому образующаяся частица имеет заряд (почему и называется комплексным *ионом*). Заряд комплексного иона можно рассчитать как сумму зарядов всех входящих в него частиц.

В нашем случае заряд комплексного иона равен -2:

$$+2 + 4(-1) = -2, \text{ то есть } [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}.$$

(заряд цинка) (заряд четырех групп OH)

Заряд комплексного иона компенсируется противоположным зарядом присоединенных к нему **ионов внешней сферы**. В рассматриваемом соединении это ионы Na^+ . Число ионов внешней сферы определяется их зарядом и зарядом комплексного иона. В нашем случае комплексный ион имеет заряд 2-, ион натрия 1+. Поэтому формула имеет вид $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

Формула комплексного соединения, записанная таким образом, называется **координационной формулой** (рис.2).

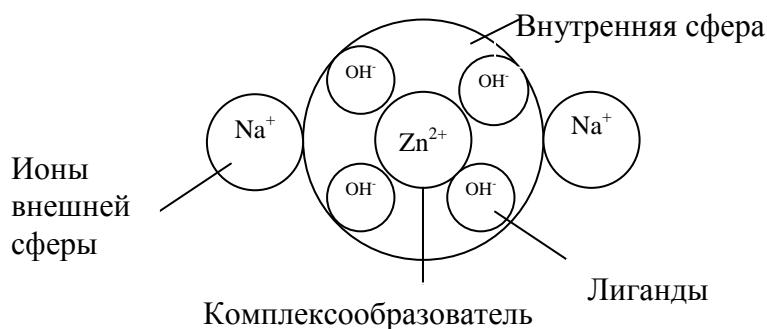


Рис.1. Структура комплексного соединения



Рис.2. Координационная формула комплексного соединения

При написании реакций комплексообразования возникает необходимость определить, какая именно частица будет комплексообразователем, какие – лигандами. Нужно уметь правильно опреде-

лить координационное число в образующемся комплексном соединении. Рассмотрим эти вопросы более подробно.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ

Чаще всего комплексообразователями являются **положительно** заряженные ионы **d-элементов**. Ими также могут быть и ионы **p-элементов**. f-элементы редко встречаются сами по себе. S-элементы в качестве комплексообразователей выступают довольно редко.

ЛИГАНДЫ

Так как комплексообразователь имеет положительный заряд, то лигандами обычно бывают **отрицательно** заряженные ионы (анионы). Кроме того, ими могут быть некоторые нейтральные (не имеющие заряда) полярные молекулы. Наиболее часто встречающиеся нейтральные лиганды – молекулы **воды** (H_2O) и **аммиака** (NH_3).

КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

Величина координационного числа зависит от размера и заряда комплексообразователя и лигандов.

Чем больше **размер** комплексообразователя и чем меньше размер лигандов, тем больше координационное число, и наоборот.

Чем больше **заряд** комплексообразователя и чем меньше заряд лигандов, тем больше координационное число, и наоборот.

Сравним, например, два комплексообразователя с одинаковым зарядом, но с разными радиусами – V^{3+} и Al^{3+} . В качестве лигандов в обоих случаях используем одинаковые ионы F^- .

Как показано на рис.3, больший размер ионов Al^{3+} позволяет расположить возле него большее количество лигандов. Поэтому в этих соединениях координационное число алюминия равно 6, а бора – только 4.

Если же в качестве лигандов используются более крупные ионы йода I^- , то координационное число алюминия снижается до 4.

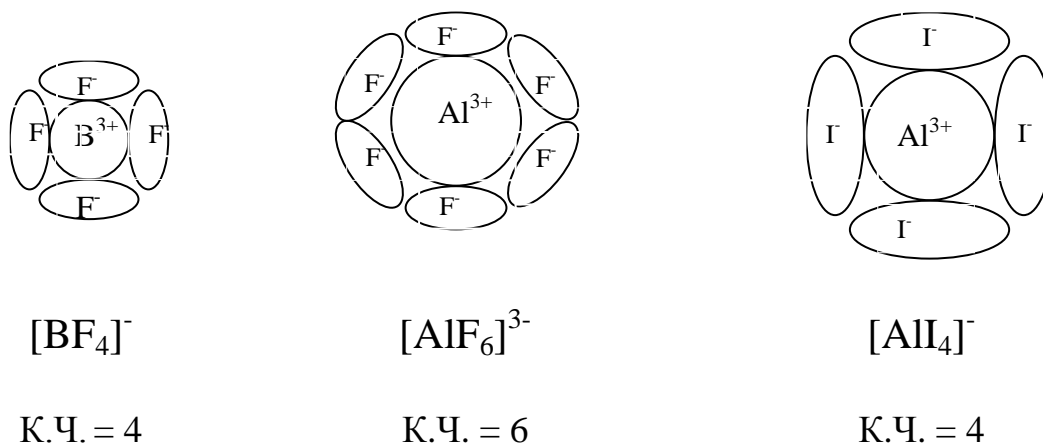


Рис.3. Влияние размера комплексообразователя и лигандов на величину координационного числа

Для самых распространенных комплексообразователей наиболее часто встречающиеся значения координационных чисел приведены в табл.1.

Таблица 1

Комплексообразователь	Коорд. число	Комплексообразователь	Коорд. число	Комплексообразователь	Коорд. число
Ag^+	2	Cr^{3+}	6	Fe^{3+}	6
Cu^+	2	Co^{2+}	4	Ni^{2+}	4
Cu^{2+}	4	Co^{3+}	6	Zn^{2+}	4
Cd^{2+}	4	Fe^{2+}	6		

Если значение координационного числа не известно, в первом приближении можно принять его равным удвоенному заряду комплексообразователя, то есть

$$К.Ч. = 2Z,$$

где Z – заряд комплексообразователя.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В зависимости от природы лигандов можно выделить следующие наиболее часто встречающиеся виды комплексных соединений:

1. **Аквакомплексы.** Лигандами в этих соединениях являются молекулы воды (H_2O). Например, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.
2. **Аммиакатные комплексы.** Лигандами в этом случае служат молекулы аммиака (NH_3). Например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.
3. **Гидроксокомплексы.** Роль лигандов играют гидроксильные ионы (OH^-). Например, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.
4. **Ацидокомплексы.** Лиганды – кислотные остатки. Например, $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Ионы F^- - кислотные остатки фтороводородной кислоты (HF), ионы CN^- - кислотные остатки циановодородной кислоты (HCN).
5. **Смешанные комплексы.** Лиганды – разные частицы. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$.

3. НОМЕНКЛАТУРА (НАЗВАНИЯ) КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для того чтобы назвать комплексное соединение, используют следующие правила:

1. Сначала указывают название аниона, а затем катиона, то есть действует то же правило, что и в названии обычных неорганических веществ (хлорид натрия, сульфат меди и т.д.).
2. В названии комплексного иона сначала указывают лиганды, а потом комплексообразователь. Число лигандов обозначают с помощью частиц *моно-(1), ди-(2), три-(3), тетра-(4), пента-(5), гекса-(6)* и т.д.
3. Если комплексный ион имеет отрицательный заряд, то к названию металла-комплексообразователя добавляют *-ат*.
4. Если металл-комплексообразователь может иметь переменную валентность, то ее величина указывается с помощью римской цифры в скобках после названия металла.

Примеры названий различных комплексных соединений:

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

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааммин меди;

$\text{K}_4[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоцинкат калия;

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия;

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (II) калия;

$\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ – тетрахлороаурат (III) натрия;

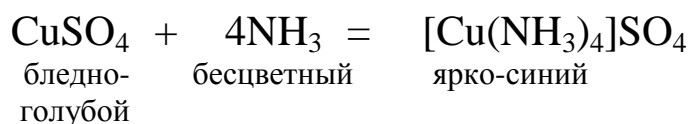
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$ – нитрат тетраамминодихлор платины (IV).

4. ПРИЗНАКИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

О протекании реакции комплексообразования могут свидетельствовать следующие наблюдаемые явления.

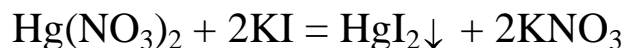
1. ИЗМЕНЕНИЕ ЦВЕТА РАСТВОРА

При добавлении к бледно-голубому раствору сульфата меди избытка бесцветного раствора аммиака образуется раствор с ярко-синей окраской. Это говорит о том, что произошло не просто смешивание двух растворов, а образовалось новое вещество. Этот химический процесс выражается уравнением реакции:



2. РАСТВОРЕНИЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ОСАДКОВ

Если к раствору нитрата ртути (II) по каплям добавлять иодид калия, то образуется осадок иодида ртути краснокирпичного цвета:

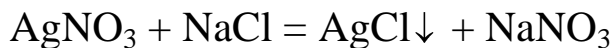


При добавлении избытка иодида калия образовавшийся сначала осадок растворяется за счет образования комплексного соединения ртути:

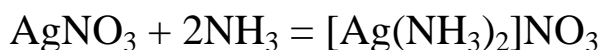


3. «ИСЧЕЗНОВЕНИЕ» ИОНОВ ИЗ РАСТВОРА

При добавлении к любому раствору, содержащему ионы серебра Ag^+ , любого раствора, содержащего ионы хлора Cl^- , образуется белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl . Эта реакция является **качественной реакцией** на ионы серебра:



Однако, если к раствору нитрата серебра сначала добавить избыток раствора аммиака, то при последующем добавлении раствора хлорида натрия осадка не образуется. Качественная реакция на ионы серебра не протекает. Ионы серебра «исчезают» из раствора. Это связано с протеканием реакции комплексообразования, в которой образуется аммиакатный комплекс – нитрат диаммино серебра:

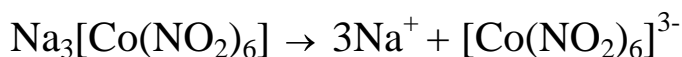


При этом ионы серебра не исчезают бесследно, а превращаются в комплексный ион, для которого реакция с хлорид-ионом не характерна.

5. ДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

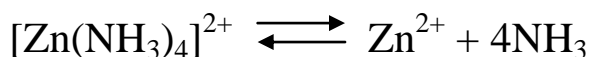
Все растворимые комплексные соединения – сильные электролиты, **полностью** диссоциирующие в растворах на **комплексный ион и ионы внешней сферы**.

Это так называемая первичная диссоциация. Например:



Заряд комплексного иона легко определить по суммарному заряду ионов внешней сферы.

Комплексные соединения частично подвержены и вторичной диссоциации (диссоциация по второй ступени). При этом происходит диссоциация комплексного иона на ионы комплексообразователя и лигандов. Например:





Однако следует иметь в виду, что в комплексных соединениях **вторая** ступень диссоциации протекает в **очень незначительной степени**. Равновесие в этом процессе сильно смещено **влево**.

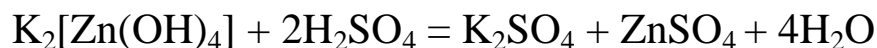
Таким образом, в растворах комплексных соединений присутствуют в заметных количествах только ионы внешней сферы и комплексные ионы. Соответственно именно эти ионы и могут быть обнаружены качественными реакциями.

Ионы, образующиеся при диссоциации по второй ступени (то есть ионы комплексообразователя и лигандов), присутствуют в растворе в ничтожно малых количествах. Обнаружить их с помощью качественных реакций нельзя.

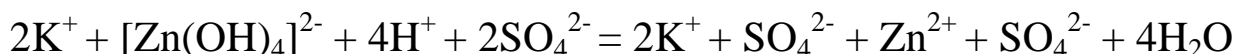
Поэтому *при записи химических реакций в ионно-молекулярной форме растворимые комплексные соединения записываются в виде ионов внешней сферы и комплексных ионов*. Комплексный ион на составные части при этом не разделяется.

Посмотрим, как в этом случае следует записать реакцию взаимодействия тетрагидроксоцинката калия с серной кислотой:

- уравнение реакции в молекулярной форме



- полное ионно-молекулярное уравнение



- сокращенное ионно-молекулярное уравнение



Прочность комплексного иона характеризуется **константой нестойкости** ($K_{\text{н}}$), которая по сути является константой диссоциации комплексного иона (**второй ступени** диссоциации комплексного соединения).

Например, для комплексных ионов $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, в соответствии с записанными уравнениями второй ступени диссоциации, константа нестойкости имеет вид:

- для первого иона
$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} ;$$

- для второго иона
$$K_H = \frac{[Co^{3+}][NO_2^-]^6}{[Co(NO_2)_6]^{3-}} .$$

То есть для того, чтобы написать выражение для константы нестойкости, например, для соединения $K_3[AlF_6]$ надо прежде всего написать уравнение **второй ступени** диссоциации (диссоциации комплексного иона):



При записи константы нестойкости концентрации ионов, стоящих в правой части (Al^{3+} и F^-), записываются в числителе, а концентрация комплексного иона ($[AlF_6]^{3-}$) – в знаменателе дроби. Коэффициенты в уравнении диссоциации (в данном случае 6) записываются как показатели степени у концентрации соответствующих ионов. В данном случае выражение константы нестойкости имеет вид:

$$K_H = \frac{[Al^{3+}][F^-]^6}{[[AlF_6]^{3-}}} .$$

Кроме константы нестойкости может использоваться обратная величина, которая называется **константой устойчивости** (K_y):

$$K_y = \frac{1}{K_H} .$$

Чем больше величина K_H , тем менее прочен комплексный ион.

Так, при сравнении констант нестойкости двух комплексных соединений, соответственно равных $K_H(1) = 5 \cdot 10^{-8}$ и $K_H(2) = 7 \cdot 10^{-5}$, можно сразу сказать, что первое из веществ значительно прочнее второго.

Значения констант нестойкости приводятся в справочной литературе.

6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения могут принадлежать к различным классам сложных веществ.

Чаще всего встречаются **комплексные соли**, например,



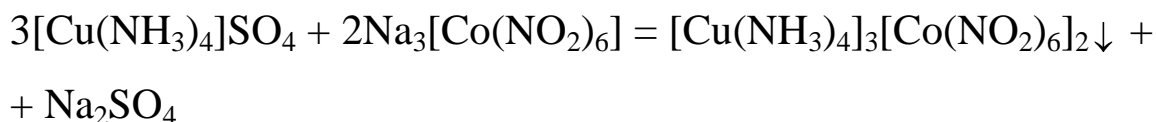
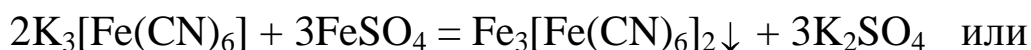
Но могут встретиться и комплексные **основания**, например,



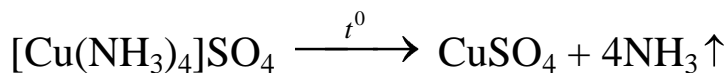
Могут быть также комплексные **кислоты**, например,



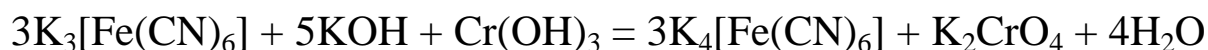
Они обладают всеми химическими свойствами соответствующих классов химических веществ. Наиболее часто протекают реакции **ионного обмена**, приводящие к образованию нерастворимых соединений. Например:



Однако могут встретиться и реакции разложения:



Комплексные соединения принимают участие и в окислительно-восстановительных реакциях:



7. ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Изомерами называются вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение. Для комплексных соединений можно отметить следующие виды изомерии:

1. ИОНИЗАЦИОННАЯ изомерия.

Ионизационными изомерами называются такие соединения, в которых ионы внешней и внутренней сферы меняются местами, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$.

2. КООРДИНАЦИОННАЯ изомерия.

Этот вид изомерии встречается в тех соединениях, где и катион, и анион – комплексные. В этом случае комплексообразователи как бы обмениваются своими лигандами, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]$

3. ГИДРАТНАЯ изомерия.

Гидратная изомерия характерна для аквакомплексов. Она заключается в том, что молекулы воды могут обмениваться с ионами внешней сферы своими местами, например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

8. МЕТОДИКА НАПИСАНИЯ УРАВНЕНИЙ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

ПРИМЕР 1. Напишите реакцию комплексообразования, протекающую при взаимодействии сульфата меди CuSO_4 с пиррофосфатом калия $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, если известно, что координационное число меди в этой реакции равно двум.

1. Посмотрим, какие частицы можно использовать для построения комплексного соединения.

Сульфат меди при диссоциации образует два вида ионов:



Пиррофосфат калия дает еще два:



2. Определим, какая из образовавшихся частиц может быть комплексообразователем.

Так как комплексообразователем обычно бывает **положительно** заряженный ион, то из имеющихся четырех видов ионов следует выделить ионы Cu^{2+} и K^+ . Кроме того, известно, что s-элементы (K^+) проявляют малую склонность к комплексообразованию. Напротив, d-элементы (Cu^{2+}) являются очень хорошими комплексообразователями. Значит, в данном случае комплексообразователем будут ионы Cu^{2+} . Поэтому можно написать $[\text{Cu} \dots \dots$

3. Определим лиганды.

Лиганды в реакции комплексообразования обычно берутся из второго вещества, вступающего в реакцию. К положительно заряженному комплексообразователю присоединяем **отрицательные** ионы $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Значит, пишем $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7) \dots \dots$

4. Координационное число.

Из условия известно, что в этой реакции координационное число равно двум. То есть к комплексообразователю присоединяются два лиганда $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Значит, можно написать $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2] \dots \dots$

5. Определим заряд комплексного иона.

Заряд полученного иона можно рассчитать как сумму зарядов всех входящих в нее частиц:

$$\begin{array}{r} +2 \\ \text{Заряд} \\ \text{иона} \\ \text{меди} \end{array} + \begin{array}{r} 2 \cdot (-4) \\ \text{Заряд} \\ \text{двух} \\ \text{ионов} \\ \text{P}_2\text{O}_7^{4-} \end{array} = -6.$$

Следовательно, $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-} \dots \dots$

6. Определим ионы внешней сферы.

Так как заряд комплексного иона отрицательный, во внешней сфере должны быть положительные ионы. В нашем случае остались неиспользованными положительные ионы K^+ . Они и будут ионами внешней сферы. С учетом заряда комплексного иона и заряда иона калия можно записать окончательную формулу комплексного соединения $\text{K}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$.

7. Определим второй продукт реакции.

У нас остались неиспользованными ионы SO_4^{2-} . Они также соединяются с ионами внешней сферы, образуя сульфат калия K_2SO_4 .

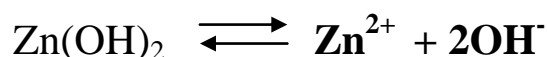
Значит, в целом уравнение реакции имеет вид:



ПРИМЕР 2. Напишите реакцию комплексообразования, протекающую при взаимодействии гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ с раствором гидроксида аммония NH_4OH .

1. Посмотрим, какие частицы можно использовать для построения комплексного соединения.

Гидроксид цинка в очень небольшой степени диссоциирует с образованием ионов цинка и гидроксид-ионов:



Если в реакции комплексообразования участвует **раствор аммиака** или, как его еще называют, **гидроксид аммония**, то в результате реакции образуются **аммиакатные** комплексы. То есть в данном случае гидроксид аммония для реакции комплексообразования дает не ионы, а нейтральные молекулы:



2. Определим, какая из образовавшихся частиц может быть комплексообразователем.

Очевидно, что комплексообразователем будет единственный положительный ион Zn^{2+} (к тому же он и d-элемент).

[Zn.....

3. Определим лиганды.

Так как образуется аммиакатный комплекс, лиганды – молекулы NH_3 .

[Zn(NH₃).....

4. Определим координационное число.
 В данном случае координационное число в условии задачи не указано. Поэтому можем принять его равным удвоенному заряду комплексообразователя. В данном случае $2 \cdot 2 = 4$.
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \dots$
5. Определим заряд комплексного иона.
 Так как заряд лигандов (молекул аммиака) равен нулю, то заряд комплексного иона равен заряду комплексообразователя, то есть $2+$.
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
6. Определим ионы внешней сферы.
 К положительному комплексному иону должны присоединяться отрицательно заряженные лиганды. Единственно возможный вариант – ионы OH^- . С учетом зарядов комплексного иона и ионов OH^- можно написать формулу комплексного соединения $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.
7. Определим второй продукт реакции.
 Неиспользованными остались молекулы воды. Они и будут вторым продуктом реакции.

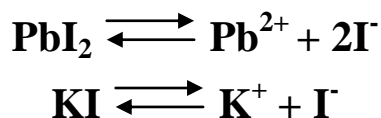
Значит, реакция комплексообразования имеет вид:



ПРИМЕР 3. Напишите реакцию комплексообразования, протекающую при растворении иодида свинца (II) в концентрированном растворе иодида калия, если координационное число свинца в данной реакции равно 4.

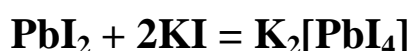
1. Посмотрим, какие частицы можно использовать для построения комплексного соединения.

При диссоциации солей образуются ионы Pb^{2+} , I^- и K^+ :



2. Определим, какая из образовавшихся частиц может быть комплексообразователем.
Из двух положительных ионов выбираем р-элемент Pb^{2+} .
 $[\text{Pb} \dots \dots]$
3. Определим лиганды.
Отрицательные ионы – только I^- . Они и будут лигандами.
 $[\text{PbI} \dots \dots]$
4. Координационное число.
Так как координационное число равно 4, то
 $[\text{PbI}_4] \dots \dots$
5. Определим заряд комплексного иона.
Заряд свинца +2. Общий заряд четырех ионов иода -4. Значит, заряд комплексного иона -2.
 $[\text{PbI}_4]^{2-}$
6. Определим ионы внешней сферы.
Заряд комплексного иона отрицательный. Значит, во внешней сфере находятся положительные ионы, то есть K^+ . С учетом зарядов комплексного иона и ионов калия можно написать формулу комплексного соединения $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$.
7. Определим второй продукт реакции.
Неиспользованных частиц не осталось. Значит, второго продукта реакции нет.

Уравнение реакции комплексообразования имеет вид:



ПРИМЕР 4. Напишите в молекулярной и в ионно-молекулярной форме реакцию, позволяющую получить $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.

Определим составные части получаемого комплексного соединения.

В координационной формуле (см. рис.2) внутри квадратных скобок находятся комплексообразователь и лиганды. При этом комплексообразователь записывается сразу же за первой квадратной скобкой. То есть в приведенном соединении комплексообразователь – ион хрома (Cr), лиганды – ионы OH^- . Вне квадратных ско-

бок записываются ионы внешней сферы. В данном случае это ионы натрия (Na^+).

Для того чтобы правильно записывать любые химические формулы, необходимо знать **заряды** составных частей.

Заряд ионов натрия всегда равен плюс 1, заряд ионов OH^- всегда минус 1.

Зная это, легко можно определить заряд иона хрома. Так как молекула комплексного соединения, как любая молекула, заряда не имеет, то отрицательный заряд шести групп OH^- (-6) должен быть компенсирован шестью положительными зарядами. Три из них принадлежат трем ионам натрия (Na^+), остальные три – одному иону хрома. Значит, заряд иона хрома равен +3.

Заряд иона хрома можно также определить, решая простое уравнение:

$$\begin{array}{ccccccc} 3(+1) & + & X & + & 6(-1) & = & 0. \\ \text{Заряд трех} & & \text{Заряд} & & \text{Заряд ше-} & & \\ \text{ионов} & & \text{иона} & & \text{сти групп} & & \\ \text{натрия} & & \text{хрома} & & \text{OH}^- & & \end{array}$$

Следовательно, $X = +3$.

Таким образом, комплексообразователь – Cr^{3+} ,
лиганды – OH^- ,
ионы внешней сферы – Na^+ .

При протекании реакций, в которых получают комплексные соединения, комплексообразователь и лиганды должны находиться в разных исходных соединениях. Ионы внешней сферы изначально должны быть соединены либо с комплексообразователем, либо с лигандами.

В данном случае положительно заряженные ионы натрия могут быть соединены с отрицательными группами OH^- . Значит, одно из исходных веществ – NaOH . Положительно заряженный ион комплексообразователя (Cr^{3+}) можно соединить с любыми отрицательными ионами. Например с ионами Cl^- . Тогда вторым веществом, участвующим в реакции комплексообразования, будет хлорид хрома CrCl_3 .

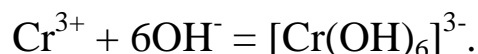
Таким образом, реакция комплексообразования в **молекулярной форме** имеет вид:



Так как все участвующие в реакции соединения растворимые, в реакции в ионно-молекулярной форме их следует записать в виде ионов. (Растворимое комплексное соединение записывается в виде ионов внешней сферы и комплексного иона). Тогда полное ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



После сокращения ионов натрия и хлора получим **сокращенное ионно-молекулярное уравнение**:



ПРИМЕР 5. Напишите в молекулярной и в ионно-молекулярной форме реакцию, позволяющую получить $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

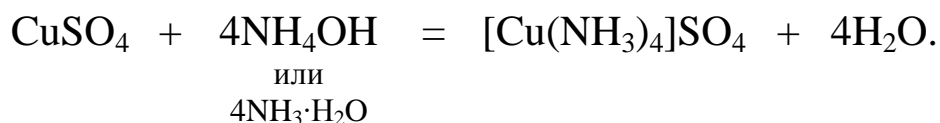
Определим составные части получаемого комплексного соединения.

Внутри квадратных скобок находятся комплексообразователь – ион меди (Cu^{2+}) и лиганды молекулы аммиака (NH_3). Обратите внимание на то, что частицы NH_3 заряда не имеют. За квадратными скобками находятся ионы внешней сферы. В данном соединении это ионы SO_4^{2-} .

Таким образом, комплексообразователь – Cu^{2+} ,
лиганды – NH_3^0 ,
ионы внешней сферы – SO_4^{2-} .

Так как лигандами являются молекулы аммиака, мы имеем дело с аммиакатным комплексом. Аммиакатные комплексы обычно получают при взаимодействии различных соединений, содержащих комплексообразователь, с раствором гидроксида аммония (NH_4OH). Ионы внешней сферы в исходном соединении должны быть соединены либо с комплексообразователем, либо с лигандами. Очевидно, что в данном случае отрицательные ионы SO_4^{2-} можно соединить с положительно заряженными ионами меди Cu^{2+} . Значит, в реакции комплексообразования участвуют сульфат меди (CuSO_4) и гидроксид аммония (NH_4OH).

Таким образом, реакция комплексообразования в **молекулярной форме** имеет вид:



При написании реакции в ионно-молекулярной форме следует помнить, что гидроксид аммония (NH₄OH) и вода (H₂O) являются слабыми электролитами и записываются в виде молекул.

Тогда полное ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



После сокращения ионов SO₄²⁻ получим **сокращенное ионно-молекулярное уравнение**:



9. МЕСТО КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СРЕДИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Как ранее было отмечено, для комплексных соединений характерно определенное строение и наличие трех видов частиц: комплексообразователя, лигандов и ионов внешней сферы.

Применяя такой подход формально, к комплексным соединениям можно отнести все соединения высшего порядка. Например, Na₂SO₄ или NH₄Cl.

Na₂SO₄:

S⁶⁺ - комплексообразователь

O²⁻ - лиганды

4 – координационное число

Na⁺ - ионы внешней сферы

NH₄Cl:

N³⁻ - комплексообразователь

H⁺ - лиганды

4 – координационное число

Cl⁻ - ионы внешней сферы

Однако, как правило, эти соединения как комплексные не рассматриваются. Поэтому квадратные скобки в формулах этих соединений не ставятся.

Это связано со специфически протекающей диссоциацией комплексных соединений. Напомним, что для комплексных соединений характерно протекание второй ступени диссоциации (диссоциации комплексного иона), хотя и в малой степени.

Но в рассматриваемых соединениях не происходит ни диссоциация иона SO_4^{2-} с образованием ионов S^{6+} и O^{2-} , ни диссоциация иона NH_4^+ на ионы N^{3-} и H^+ . Более того, ионы S^{6+} , O^{2-} , N^{3-} в водных растворах вообще не существуют.

Кроме того, по своему строению очень похожи на комплексные соединения так называемые **двойные соли**. Например $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$. Можно считать, что в этом соединении ион хрома Cr^{3+} – комплексообразователь, SO_4^{2-} – лиганды, 2 – координационное число, K^+ – ионы внешней сферы. Однако, как отмечалось, в комплексных соединениях вторая ступень диссоциации протекает в очень незначительной степени. В то время как в **двойных солях** протекает практически **полная диссоциация** на все составляющие соль ионы. Поэтому записывают не две ступени диссоциации, а одну:



Все ионы, входящие в состав двойной соли, можно обнаружить с помощью соответствующих **качественных реакций**.

Поэтому двойные соли только формально можно рассматривать как комплексные соединения с высоким значением константы нестойкости. В формулах двойных солей квадратные скобки также не ставятся.

10. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Для объяснения характера связей в комплексных соединениях, их пространственной конфигурации, цветности и других свойств в настоящее время применяют три метода:

- метод валентных схем (М.В.С.);
- метод кристаллического поля (М.К.П.);
- метод молекулярных орбиталей (М.М.О.).

10.1. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СХЕМ

Этот метод хорошо объясняет пространственную структуру комплексных ионов, то есть расположение лигандов относительно комплексообразователя и друг друга и валентные углы между ними.

Отправным моментом, составляющим принципиальную основу М.В.С., является **донорно-акцепторное** взаимодействие между комплексообразователем и лигандами, при котором комплексообразователь служит акцептором, а лиганды – донорами электронных пар.

Как уже отмечалось, в качестве комплексообразователя чаще всего выступают положительно заряженные ионы металлов, имеющие **свободные орбитали**, способные к акцептированию.

В то же время в молекулах или ионах лигандов всегда имеются **готовые электронные пары**, которые могут быть предоставлены ими в общее пользование с комплексообразователем.

Таким образом, становится возможным координирование лигандов вокруг комплексообразователя за счет донорно-акцепторного механизма образования связи.

Рассмотрим конкретные примеры образования комплексных ионов.

В качестве лигандов возьмем молекулы аммиака NH_3 (рис.4). В этой молекуле атом азота имеет одну неподделенную пару электронов и поэтому может быть ее донором.

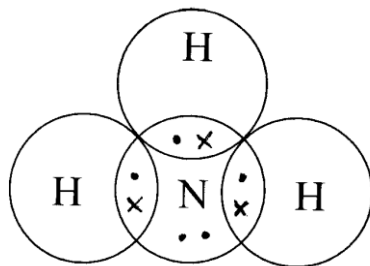


Рис. 4. Образование общих электронных пар в молекуле аммиака

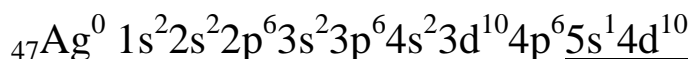
В качестве комплексообразователей рассмотрим одно-, двух- и трехвалентные ионы металлов побочных подгрупп: Ag^+ , Zn^{2+} и Cr^{3+} .

1. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

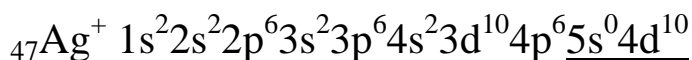
Комплексообразователь – Ag^+ .

Координационное число равно 2.

Электронная формула нейтрального атома серебра:



Электронная формула одновалентного иона серебра:



Размещение электронов по квантовым ячейкам последнего и предпоследнего уровней для иона серебра выглядит следующим образом:

V																			
IV	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑											
	s	p			d					f									

У иона Ag^+ свободными являются все орбитали последнего (пятого) уровня. Именно на эти орбитали он и может принимать готовые электронные пары от донора. Так как координационное число серебра равно **двум**, этот ион должен предоставить для готовых электронных пар **две** свободные орбитали. Наиболее энергетически выгодны из имеющихся свободных орбиталей, в первую очередь, $5s$ -орбиталь, а затем $5p$ -орбитали. То есть в образовании связей с молекулами аммиака у комплексообразователя принимают участие одна s - и одна p -орбитали. В процессе гибридизации образуются две гибридные орбитали типа sp . Известно, что в этом случае валентный угол равен 180° (рис.5). Поэтому образующийся комплексный ион имеет **линейное** строение.



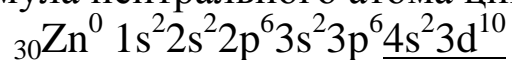
Рис. 5. Гибридные орбитали типа sp

2. $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$

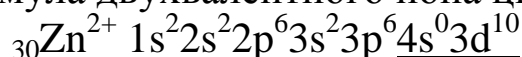
Комплексообразователь – Zn^{2+} .

Координационное число равно 4.

Электронная формула нейтрального атома цинка:



Электронная формула двухвалентного иона цинка:



Размещение электронов по квантовым ячейкам последнего и предпоследнего уровней для иона цинка выглядит следующим образом:

IV																			
III	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑											
	s	p			d					f									

У иона Zn^{2+} свободны для акцептирования электронных пар лигандов все орбитали внешнего (четвертого) энергетического уровня. Так как его координационное число равно **четырем**, то готовые электронные пары **четырёх** лигандов размещаются на одной свободной s-орбитали и трех свободных p-орбиталях четвертого уровня. Это приводит к sp^3 -гибридизации электронных облаков. При sp^3 -гибридизации образующиеся гибридные облака разворачиваются в пространстве, образуя тетраэдр (рис.6).

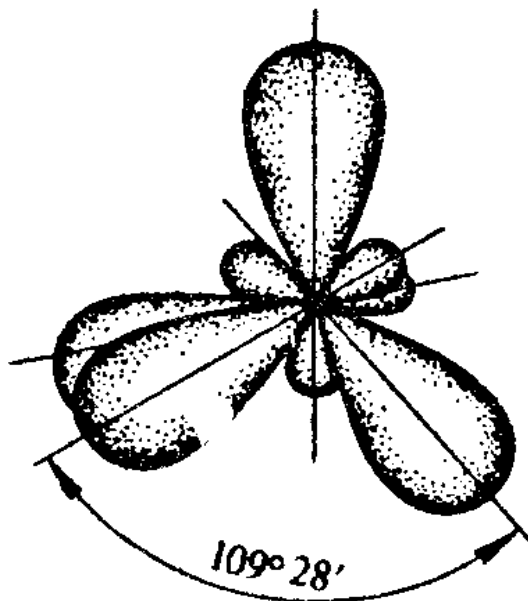


Рис.6. Гибридные орбитали типа sp^3

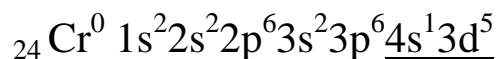
Следовательно, комплексный ион $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ имеет **тетраэдрическую** конфигурацию.

3. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$

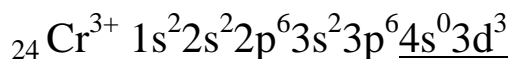
Комплексообразователь – Cr^{3+} .

Координационное число равно 6.

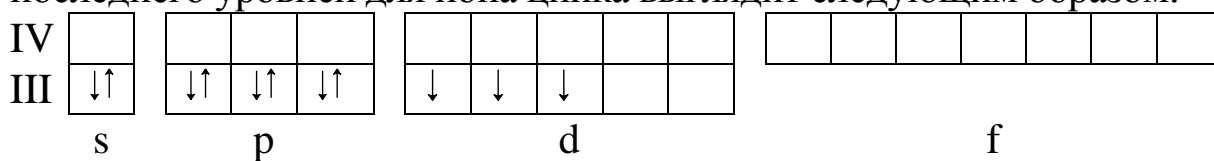
Электронная формула нейтрального атома хрома:



Электронная формула трехвалентного иона хрома:



Размещение электронов по квантовым ячейкам последнего и предпоследнего уровней для иона цинка выглядит следующим образом:



Как можно видеть из схемы, в ионе Cr^{3+} свободными являются не только орбитали последнего (четвертого) энергетического уровня, но и две d-орбитали предпоследнего (третьего) уровня.

Так как координационное число комплексообразователя Cr^{3+} равно **шести**, вокруг него координируются **шесть** молекул лигандов, являющихся донорами электронных пар. Для них комплексообразователь предоставляет одну s-орбиталь и три p-орбитали последнего уровня, а также две свободные d-орбитали предпоследнего энергетического уровня. В результате имеет место d^2sp^3 -гибридизация. Шесть гибридных облаков располагаются в пространстве перпендикулярно друг другу, образуя октаэдр (рис.7). Валентный угол в этом случае равен 90° . Комплексный ион $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ имеет **октаэдрическую** конфигурацию.

Так метод валентных схем объясняет пространственную структуру комплексных ионов, большинство из которых имеет тетраэдрическую или октаэдрическую конфигурацию.

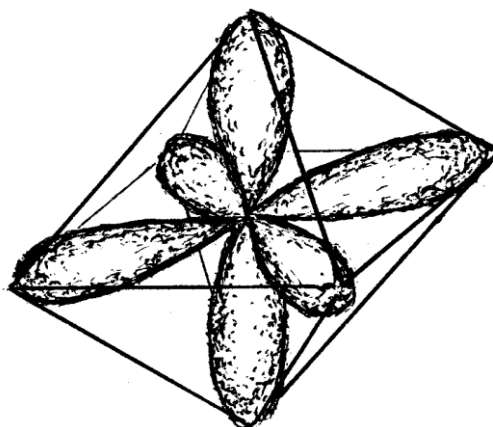


Рис.7. Гибридные орбитали типа sp^3d^2

10.2. МЕТОД КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В основу этого метода положено представление об электростатическом взаимодействии между лигандами и комплексообразователем. При этом лиганды принимаются за точечные электрические

заряды, а комплексообразователь представляет собой квантово-механическую систему, находящуюся в центре кристаллического поля лигандов.

Теория кристаллического поля рассматривает влияние лигандов на электронные орбитали комплексообразователя. Наиболее успешно она применима к d-элементам (металлы побочных подгрупп), у которых валентными являются d-электроны.

На рис.8 показано, как располагаются в пространстве пять d-орбиталей.

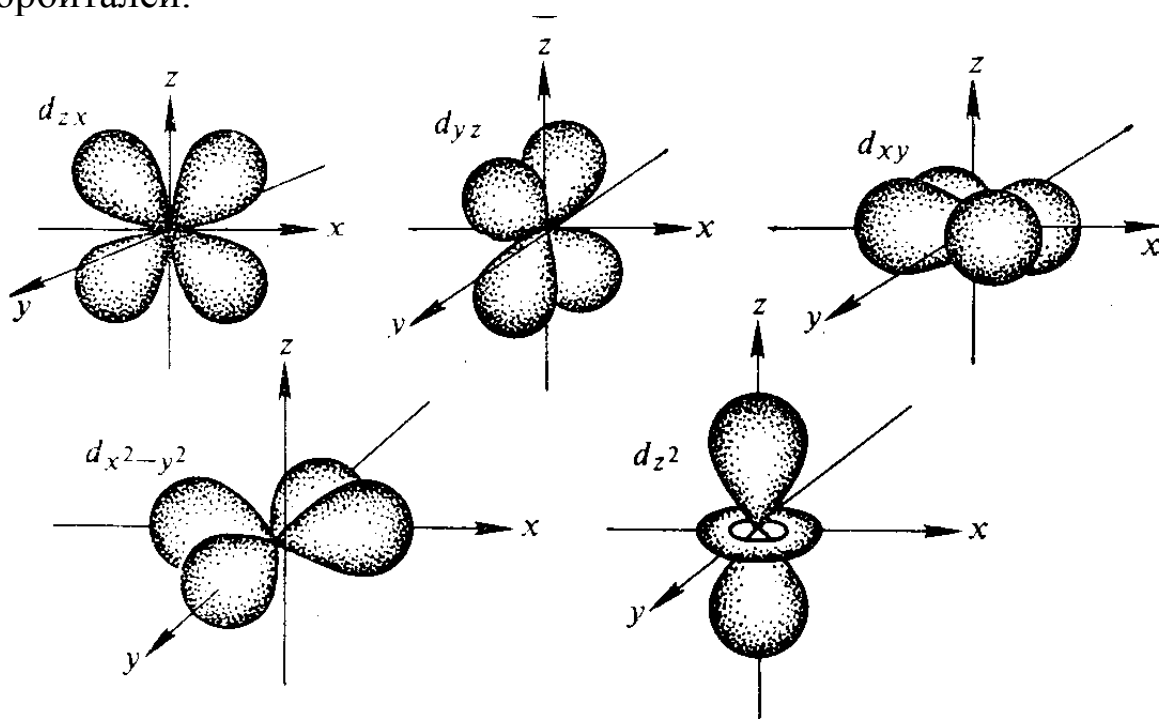


Рис.8. Форма и ориентация в пространстве d-электронных облаков

Можно видеть, что две из пяти d-орбиталей расположены вдоль координатных осей. Это $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбитали. Они называются **координатными** и обозначаются d_γ . Три другие орбитали (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}) расположены между осями координат. Их называют **бисектрисными** и обозначают d_ϵ .

В свободном ионе металла-комплексообразователя все пять d-орбиталей имеют одинаковую энергию. Если же ион комплексообразователя находится в окружении лигандов, образующих вокруг него тетраэдрическое или октаэдрическое кристаллическое поле, энергия d-орбиталей изменяется. При этом у одних орбиталей энер-

гия увеличивается, а у других – уменьшается. Это называется расщеплением энергии d-орбиталей.

Характер изменения энергии (увеличение или уменьшение) определяется расположением лигандов. Лигандами являются, как правило, либо отрицательные ионы, либо нейтральные полярные молекулы, ориентированные по отношению к положительному иону комплексообразователя своими отрицательными полюсами. Поэтому электрическое поле лигандов отталкивающим образом действует на d-орбитали комплексообразователя. Таким образом, те орбитали комплексообразователя, которые располагаются ближе к лигандам, испытывают более сильное отталкивающее действие.

Такой характер взаимодействия электронных облаков комплексообразователя с электрическим полем, создаваемым лигандами, приводит к тому, что энергия d-орбиталей комплексообразователя в поле лигандов становится неодинаковой: те из них, которые сильнее отталкиваются, приобретают бóльшую энергию, а те, которые испытывают меньшее воздействие со стороны лигандов, имеют меньшую энергию по сравнению с исходной.

Разность между величинами энергии различных d-орбиталей в поле лигандов называется **параметром расщепления**. Параметр расщепления обозначают символом Δ . По определению,

$$\Delta = E_{\text{больш.}} - E_{\text{меньш.}}$$

Обычно такое расщепление исходных d-орбиталей иона комплексообразователя в поле лигандов условно изображают в виде схем, показанных на рис. 11 и 14.

Величина параметра расщепления зависит:

- 1) от способа координации (то есть от пространственного расположения) лигандов вокруг центрального иона комплексообразователя;
- 2) природы лигандов;
- 3) природы комплексообразователя.

Влияние координации лигандов на расщепление

Координация (расположение) лигандов в пространстве в первую очередь зависит от их количества.

Как уже отмечалось, комплексные ионы чаще всего имеют тетраэдрическую или октаэдрическую конфигурацию.

Ориентация d-орбиталей при ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМ расположении лигандов показана на рис. 9 и 10.

Можно видеть, что две координатные орбитали (d_γ) наиболее удалены от лигандов и испытывают их отталкивающее действие в наименьшей степени (см. рис. 9).

Три биссектрисные орбитали (d_ϵ), напротив, приближены к лигандам и, следовательно, испытывают максимальную силу отталкивания (см. рис. 10).

Поэтому в тетраэдрическом поле лигандов две d_γ -орбитали будут обладать более низкой энергией, а три d_ϵ -орбитали – более высокой энергией по сравнению с исходной.

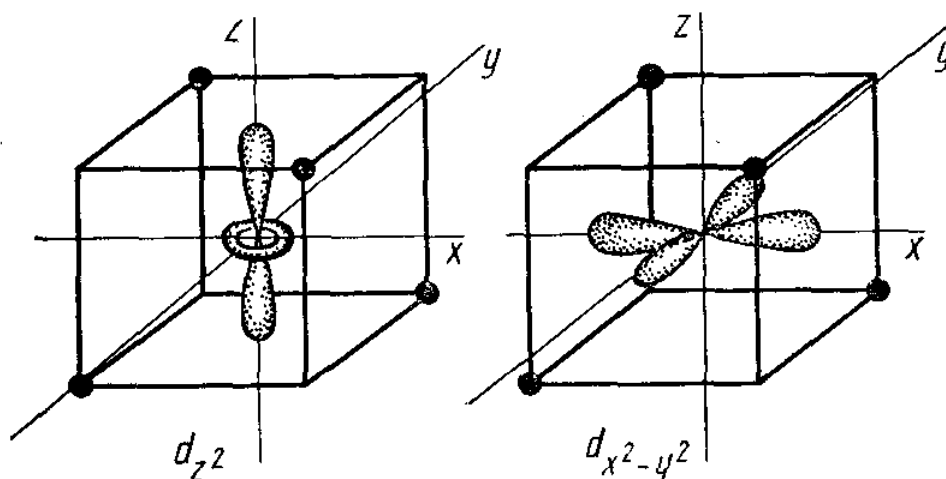


Рис. 9. Пространственное расположение координатных орбиталей в тетраэдрическом поле лигандов

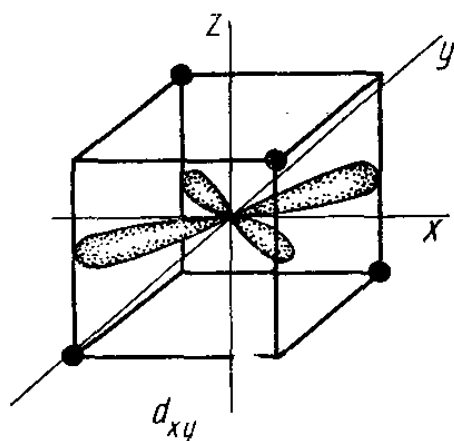


Рис.10. Расположение бисектрисных орбиталей в тетраэдрическом поле лигандов

В этом случае расщепление энергии d-орбиталей показывают следующим образом:

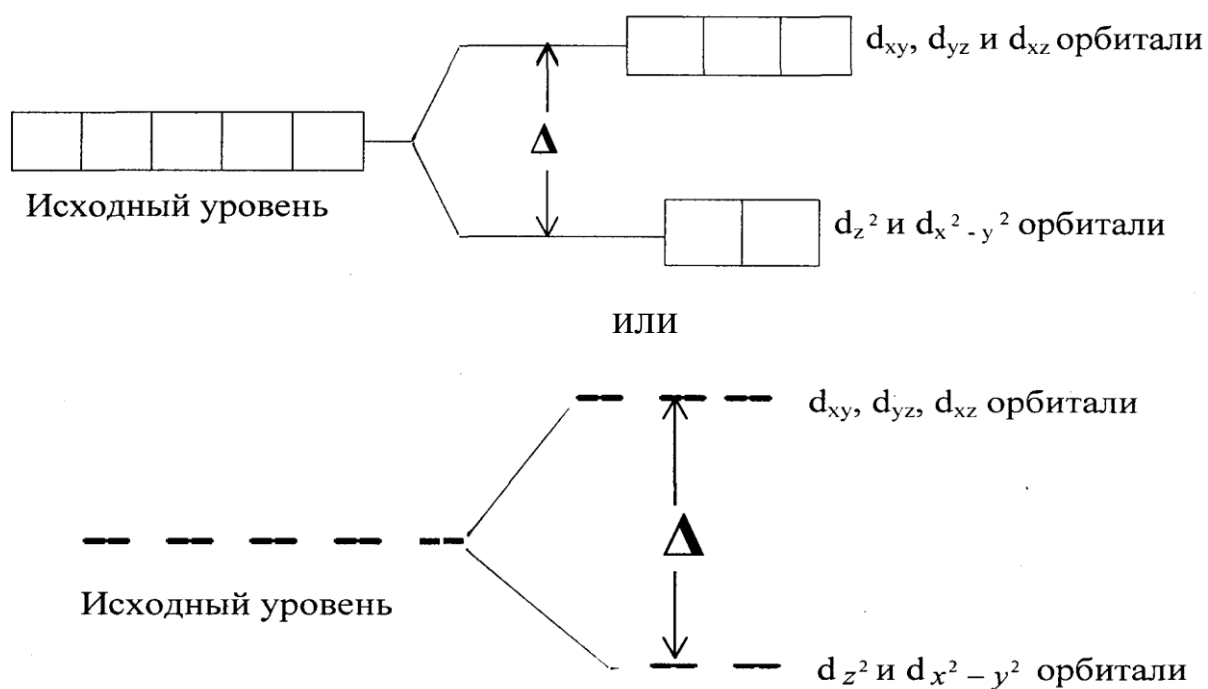


Рис.11. Схематическое изображение расщепления энергии d-орбиталей в тетраэдрическом поле

При ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ конфигурации комплексного иона наблюдается обратная картина. Расположение d-орбиталей в этом случае показано на рис. 12 и 13.

Можно видеть (см. рис.12), что при этом наименьшее воздействие испытывают биссектрисные орбитали d_ϵ (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}).

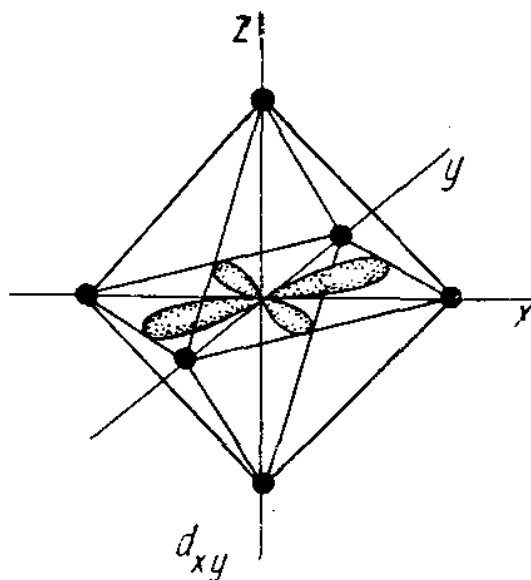


Рис.12. Расположение биссектрисных орбиталей в октаэдрическом поле лигандов

Координатные орбитали d_γ ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}), напротив, испытывают максимальное отталкивание (см. рис.13).

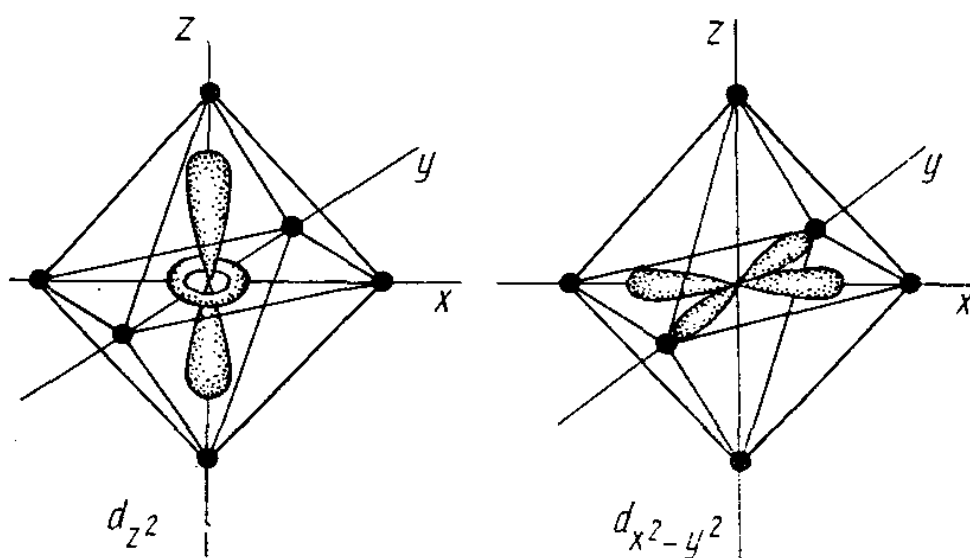


Рис.13. Расположение координатных орбиталей в октаэдрическом поле лигандов

Поэтому в октаэдрическом поле лигандов биссектрисные орбитали d_e (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) будут обладать более низкой энергией, а координатные орбитали d_γ ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) – более высокой энергией.

Энергетическая схема расщепления энергии d-подуровня показана на рис. 14.

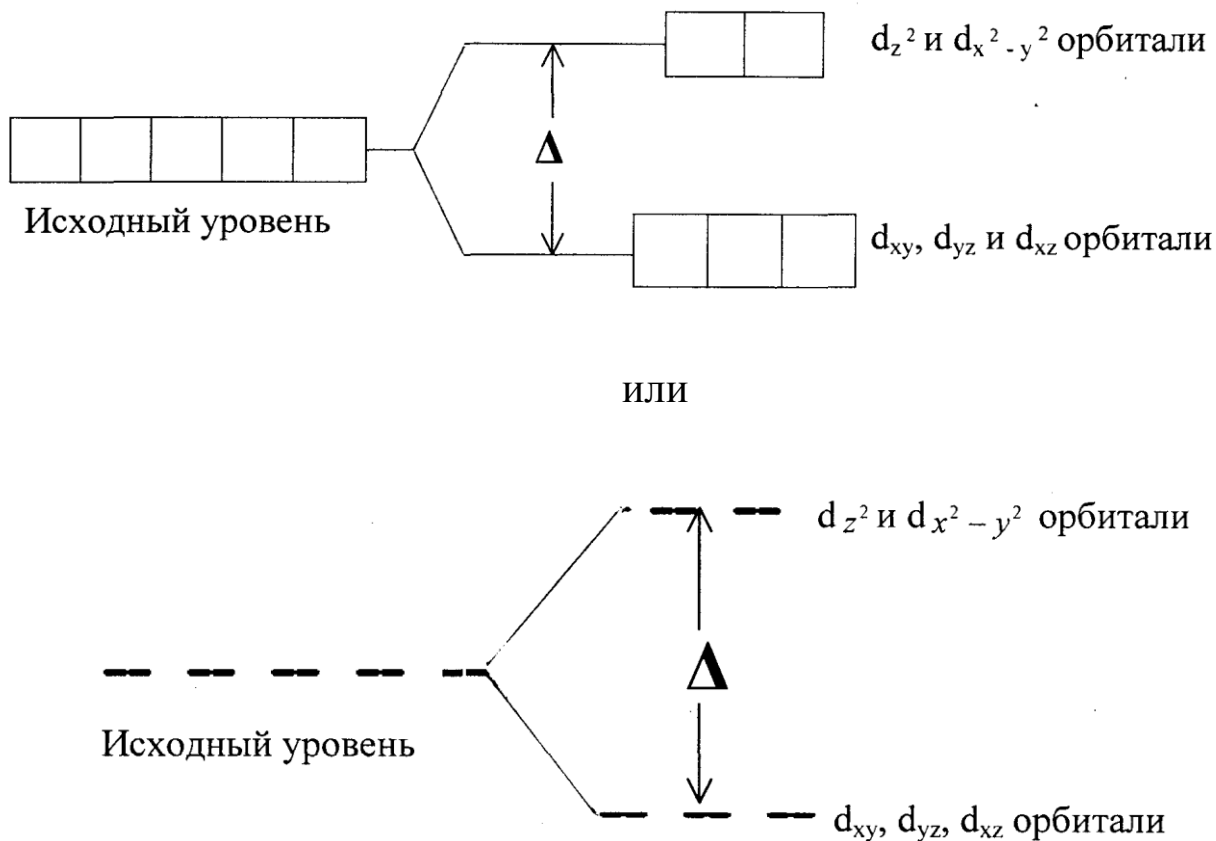


Рис.14. Условное изображение расщепления d-подуровня в октаэдрическом поле

Опытным путем установлено, что параметр расщепления в октаэдрическом поле больше по величине, чем в тетраэдрическом поле (при прочих равных условиях), то есть

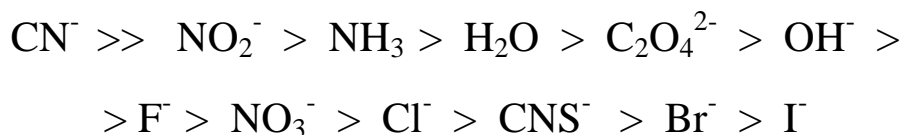
$$\Delta_{\text{окт.}} > \Delta_{\text{тетр.}}$$

Влияние природы лигандов на величину параметра расщепления

Величина параметра расщепления зависит также от того, какие именно частицы являются лигандами (то есть от природы лигандов).

Различные лиганды создают различные по силе кристаллические поля.

Экспериментально установлено, что сила поля убывает в следующем ряду лигандов:



Условно можно считать, что первые шесть лигандов создают **сильное поле**, а остальные – **слабое** кристаллическое **поле**.

Величина параметра расщепления (Δ) тем больше, чем сильнее поле, создаваемое лигандами.

Влияние комплексообразователя на величину параметра расщепления

Влияние комплексообразователя на параметр расщепления в первую очередь определяется **степенью его окисления**: чем выше степень окисления комплексообразователя, тем больше величина параметра расщепления (Δ).

Например, в комплексных ионах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ параметр расщепления $\Delta(\text{Co}^{3+}) > \Delta(\text{Co}^{2+})$.

Это объясняется более близким расположением лигандов к иону комплексообразователя с более высоким зарядом.

На величину параметра расщепления влияет и то, насколько удалены d-орбитали комплексообразователя от его ядра, то есть **радиус иона-комплексообразователя**. Чем больше радиус иона, тем больше величина Δ .

Поэтому, например, $\Delta(\text{Co}^{3+}) < \Delta(\text{Rh}^{3+}) < \Delta(\text{Ir}^{3+})$.

Параметр расщепления при переходе от четвертого периода к шестому резко возрастает.

Величину параметра расщепления на практике определяют экспериментально по спектрам поглощения.

Распределение электронов d-подуровня в ионе комплекссообразователя

Распределение валентных электронов по d-орбиталям в ионе комплекссообразователя определяется двумя принципами:

- 1) электроны стремятся занять энергетически наиболее выгодные места, то есть такие места, где их энергия минимальна (энергетический принцип);
- 2) электроны распределяются по орбиталям таким образом, чтобы число неспаренных электронов было максимальным (правило Хунда).

В том случае, когда количество электронов не превышает количества энергетически наиболее выгодных орбиталей, противоречия между указанными принципами не возникает, и все электроны располагаются на орбиталях с минимальной энергией.

Например, в ионе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, имеющем октаэдрическое строение, комплекссообразователь Cr^{3+} имеет формулу валентных электронов $4s^0 3d^3$. При этом три валентных электрона иона хрома занимают три орбитали d_e (биссектрисные) с низкой энергией. Две координатные d_γ -орбитали с более высокой энергией остаются свободными (рис.15).

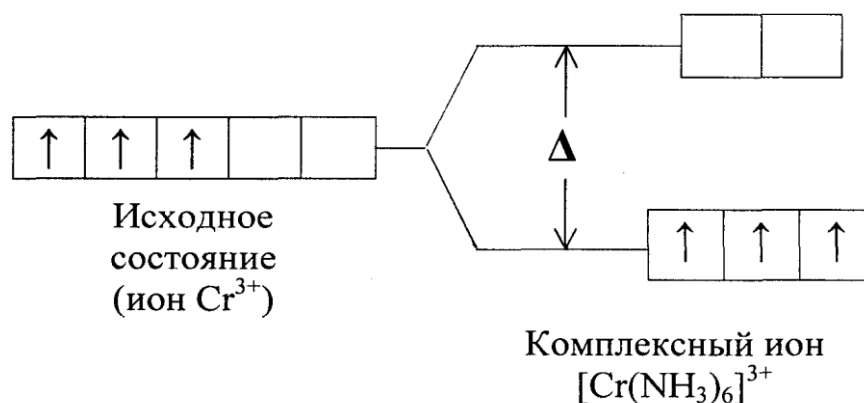


Рис.15. Распределение электронов при образовании комплексного иона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Такие комплексные соединения очень устойчивы и широко распространены.

Если же количество электронов в ионе комплекссообразователя больше, чем число энергетически выгодных орбиталей, то энергетический принцип и правило Хунда могут противоречить друг другу.

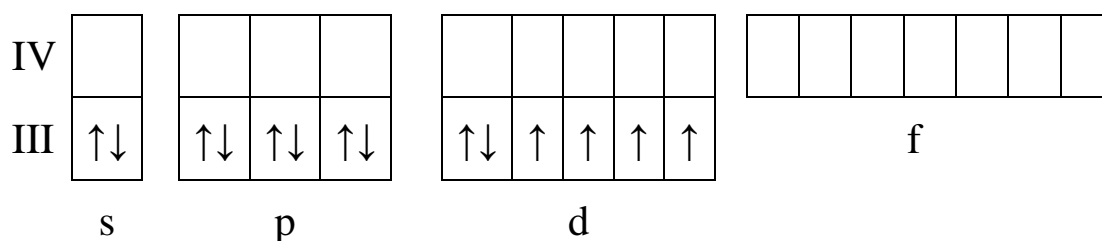
Тогда в зависимости от силы поля лигандов возможны два случая:

1. В случае СЛАБОГО поля параметр расщепления (Δ) невелик, и электроны, как и в свободном ионе, в соответствии с правилом Хунда, заполняют последовательно все пять орбиталей (сначала по одному и только при отсутствии свободных орбиталей – по два электрона на орбитали).
2. В случае СИЛЬНОГО поля параметр расщепления довольно большой. Электроны сначала полностью заполняют орбитали с низкой энергией и только после этого – орбитали с высокой энергией.

В качестве примера рассмотрим распределение d-электронов комплексообразователя Co^{3+} в октаэдрических комплексных ионах $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

В свободном ионе ${}_{27}\text{Co}^{3+}$ распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням описывается электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$.

Распределение электронов двух последних уровней по орбиталям можно представить следующим образом:



В **слабом** поле лигандов F^- величина параметра расщепления (Δ) невелика. Влияние энергетического принципа незначительно. Более существенную роль играет правило Хунда. Поэтому распределение электронов по орбиталям в комплексном ионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ такое же, как в свободном ионе (рис.16).

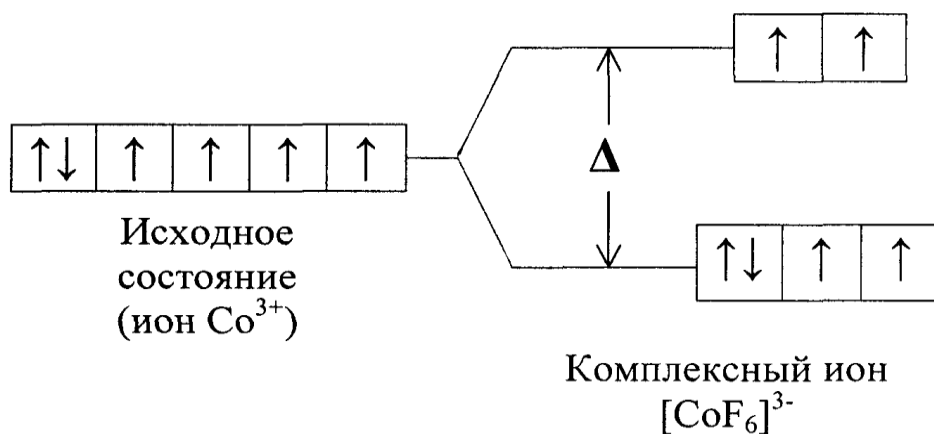


Рис.16. Распределение электронов по d-орбиталям в ионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$

В то же время в **сильном** поле молекул аммиака NH_3 величина параметра расщепления существенно больше, чем в предыдущем примере. Поэтому распределение электронов по d-орбиталям определяется в первую очередь энергетическим принципом, то есть в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ сначала происходит заполнение орбиталей с меньшим значением энергии (рис.17). В данном случае все шесть валентных электронов располагаются на трех биссектрисных орбиталях, обладающих меньшей энергией.

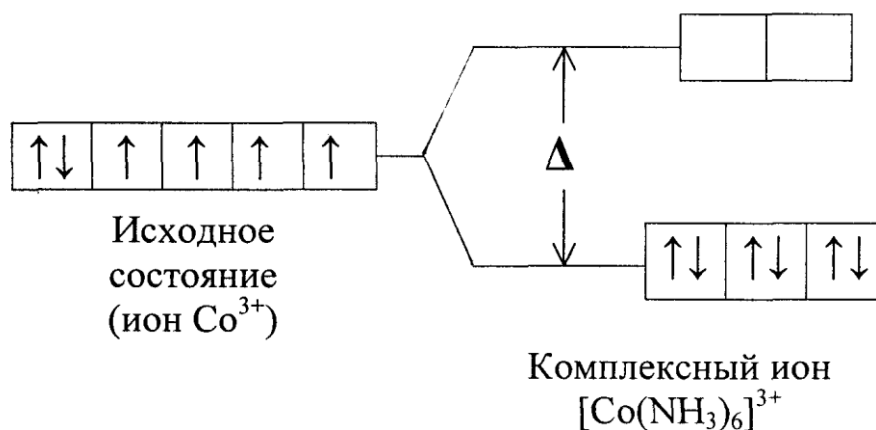


Рис.17. Распределение электронов по d-орбиталям в ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Такой характер распределения электронов в приведенных примерах подтверждается практикой. Комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ является диамагнитным, так как в нем нет неспаренных электронов. В то же время ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ обладает парамагнетизмом, что можно

объяснить наличием холостых (неспаренных) электронов, создающих некомпенсированные силовые поля.

В приведенных примерах в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ суммарный спин всех шести электронов комплексообразователя равен нулю, а в ионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ суммарный спин электронов равен $4/2$ или 2 (четыре неспаренных электрона). Поэтому первый комплекс называется **низкоспиновым**, а второй – **высокоспиновым**.

Подразделение на низко- и высокоспиновые комплексы имеет место везде, где в ионе комплексообразователя содержится от четырех до семи электронов. Это легко наблюдать по данным табл. 2, в которой представлена конфигурация d-электронов комплексообразователя в октаэдрическом поле.

Таблица 2

Число d-электронов	СЛАБОЕ ПОЛЕ					Суммарный спин	СИЛЬНОЕ ПОЛЕ					Суммарный спин
	Электронная конфигурация						Электронная конфигурация					
1	↑					1/2	↑					1/2
2	↑	↑				1	↑	↑				1
3	↑	↑	↑			3/2	↑	↑	↑			3/2
4	↑	↑	↑	↑		2	↑↓	↑	↑			1
5	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	↑↓	↑↓	↑			1/2
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	↑↓	↑↓	↑↓			0
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	↑↓	↑↓	↑↓	↑		1/2
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

Приведенные данные показывают, что при наличии на d-подуровне от 1 до 3 электронов, а также от 8 до 10 электронов суммарный спин в слабом и сильном поле получается одинаковым. Если же на d-подуровне находится от 4 до 7 электронов, в слабом поле суммарный спин имеет более высокие значения ($3/2$, 2 , $5/2$), чем в сильном поле (0 , $1/2$, 1), то есть в слабом поле образуется высокоспиновый комплекс, а в сильном поле – низкоспиновый.

Цветность комплексных соединений

Теория кристаллического поля хорошо объясняет цветность комплексных соединений.

Поскольку в ионе комплексообразователя имеет место расщепление энергетического d-подуровня на два, то при сообщении энергии веществу (например при облучении светом) электроны могут иметь возможность для перехода с более низкого на более высокий энергетический уровень. При этом поглощается квант энергии, равный разности энергии двух энергетических уровней и параметру расщепления Δ .

Действительно, кванты света, вызывающие возбуждение, приводят к переходу с нижних d-орбиталей, характеризующихся меньшей энергией, на верхние d-орбитали с бóльшим запасом энергии, то есть с d_ε на d_γ в октаэдрических комплексах или с d_γ на d_ε в тетраэдрических комплексах.

При этом величина энергии $E = h \cdot \nu$ или $\Delta = h \cdot \nu$ находится в пределах видимой области спектра:

$$1\text{эВ} < \Delta < 4\text{эВ}.$$

Этим и объясняется тот факт, что многие комплексные соединения d-элементов окрашены. Их цветность обусловлена переходом электронов на орбиталях, что связано с поглощением света определенной длины волны:

$$\Delta = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda},$$

где λ – длина волны.

Так, например, в комплексе $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ион Ti^{3+} имеет электронное строение $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^1$, то есть у иона титана на d-орбиталях третьего слоя имеется всего один электрон. В стационарном состоянии он, в соответствии с энергетическим принципом, находится на энергетически наиболее выгодной d_ε -орбитали (рис.18).

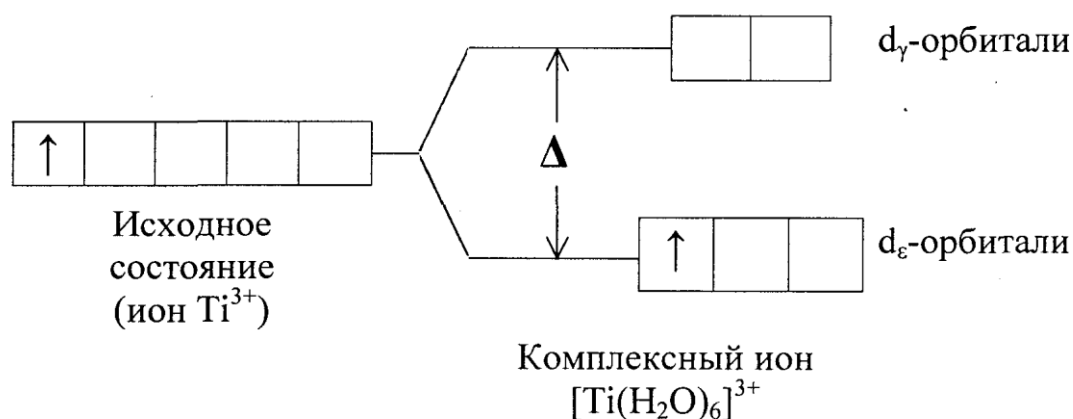


Рис.18. Распределение электронов по d-орбиталям в ионе $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

При поглощении кванта света ион переходит в возбужденное состояние, которое сопровождается переходом его электрона с d_ϵ -орбитали на d_γ -орбиталь, обладающую более высокой энергией. Этот переход соответствует поглощению света с длиной волны $\lambda=5000\text{\AA}$ (желтая часть спектра). При этом желтые лучи поглощаются, а красно-синие пропускаются. Поэтому цвет этого соединения воспринимается как фиолетовый.

Так метод кристаллического поля объясняет цветность комплексных соединений.

Если же ион комплексообразователя имеет конфигурацию валентных d-электронов d^0 или d^{10} , то переход электронов на орбиталях исключен, так как они либо все свободны, либо полностью заполнены. В этом случае соединения бесцветны. Таковыми, например, являются комплексные соединения скандия (Sc^{3+}) или цинка (Zn^{2+}).

Таким образом, теория кристаллического поля не только рассматривает энергетические изменения и характер связей в комплексных соединениях, но и хорошо объясняет природу их цветности.

Тем не менее, этот метод не лишен недостатков. Один из самых существенных из них заключается в том, что лиганды рассматриваются как неизменные частицы (точечные заряды). Квантово-механическая природа лигандов при этом не принимается во внима-

ние. Поэтому применение теории кристаллического поля имеет определенные ограничения.

10.3. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Этот метод дает результаты, наиболее полно согласующиеся с экспериментально наблюдаемыми свойствами комплексных соединений. При этом учитывается структура и лигандов и комплекссообразователя, образующих единую систему. Однако описание химических связей в многоцентровых системах с помощью метода молекулярных орбиталей довольно сложно. Поэтому этот метод в данном пособии не рассматривается.

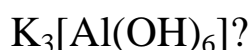
11. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ ПО РАЗДЕЛУ «КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

1. Для соединения $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ укажите лиганды, комплекссообразователь, ионы внешней сферы, координационное число. Не забудьте указать заряд соответствующих частиц.
2. Для соединения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ укажите лиганды, комплекссообразователь, ионы внешней сферы, координационное число. Не забудьте указать заряд соответствующих частиц.
3. Составьте формулу комплексного соединения из ионов Cu^{2+} , K^+ , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, если в данном случае координационное число комплекссообразователя равно двум.
4. Составьте формулу комплексного соединения из ионов Na^+ , Au^{3+} , Cl^- , если в данном случае координационное число комплекссообразователя равно четырем.
5. Определите заряд комплекссообразователя в соединении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, если заряд лигандов равен -1 .
6. Определите заряд комплексного иона в соединении $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.
7. Определите координационное число, заряд комплексного иона и заряд комплекссообразователя в соединении $\text{Na}[\text{AuCl}_3\text{Br}]$.
8. Определите заряд лигандов в соединении $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, если заряд комплекссообразователя равен двум.

9. Определите координационное число алюминия (x) в составе комплексного соединения $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_x]$.
10. К каким классам комплексных соединений (в зависимости от природы лиганда) относятся указанные соединения:
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$, $\text{Na}_3[\text{PbI}_4]$?
11. Назовите комплексные соединения:
 $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.
12. Напишите формулы указанных комплексных соединений:
тетрахлораурат(III) калия, хлорид гексааммин кобальта(III), тетрацианоцинкат натрия, тетрагидроксодиакваалюминат калия, гексацианоферрат(II) гексааммин никеля.
13. Расположите ионы, существующие в водном растворе соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в порядке возрастания их содержания в растворе. Ответ подтвердите уравнениями диссоциации соединения.
14. Какие ионы можно обнаружить с помощью качественных реакций в растворе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$? Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме одну из возможных реакций.
15. Раствор какого из указанных комплексных соединений $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$ будет взаимодействовать с раствором нитрата серебра? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения протекающей реакции. Почему невозможно взаимодействие с раствором нитрата серебра другого комплексного соединения?
16. Образуется ли осадок иодида ртути HgI_2 при добавлении раствора иодида калия KI к раствору $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$? Если да, то напишите уравнение соответствующей реакции. Если нет, то объясните почему.
17. Из раствора соли состава $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ при добавлении избытка раствора нитрата серебра AgNO_3 половина хлора выделяется в виде осадка хлорида серебра AgCl . Напишите координационную формулу взятой соли.
18. Напишите выражение константы нестойкости для соединения $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

19. В растворе какой из солей $K_3[BiBr_6]$ или $K_3[BiI_6]$ больше концентрация ионов висмута (Bi^{3+}), если молярные концентрации обоих растворов одинаковы, а константы нестойкости комплексных ионов имеют значения соответственно 10^{-10} и 10^{-19} ?
20. Определите концентрацию ионов K^+ , Ag^+ и CN^- в 0.4М растворе $K[Ag(CN)_2]$, если диссоциация на ионы внешней сферы и комплексный ион протекает полностью, а константа нестойкости комплексного иона равна 10^{-20} .
21. При взаимодействии растворов гексацианоферрата (III) калия и сульфата железа (II) образуется синий осадок. Напишите уравнение протекающей реакции в молекулярной и ионно-молекулярной форме.
22. При взаимодействии растворов сульфата тетрааммин меди и нитрата бария образуется белый осадок. Напишите уравнение протекающей реакции в молекулярной и ионно-молекулярной форме.
23. Напишите координационные формулы двух ионизационных изомеров с общей формулой $AuBrCl_2 \cdot 2NH_3$.
24. Напишите формулу координационного изомера для соединения $[Hg(NH_3)_4][Cu(CNS)_4]$.
25. Напишите формулы всех гидратных изомеров для соединения $[Cu(H_2O)_4]Br_2$.
26. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме реакцию комплексообразования, протекающую при взаимодействии растворов сульфата железа (II) и цианида калия, если координационное число железа равно шести.
27. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме реакцию комплексообразования, протекающую при взаимодействии растворов нитрата ртути (II) и гидроксида аммония, если координационное число ртути равно четырем.
28. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме реакцию комплексообразования, позволяющую получить $K_3[Al(OH)_6]$.

29. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме реакцию комплексообразования, позволяющую получить $K_4[Fe(CN)_6]$.
30. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме реакцию комплексообразования, позволяющую получить $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$.
31. Какой из растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ или $KFe(SO_4)_2$ может взаимодействовать с раствором сульфида калия? Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнение возможной реакции.
32. Какие из указанных веществ могут взаимодействовать с раствором гидроксида натрия:



Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения возможных реакций.

33. Определите тип гибридизации электронных облаков комплексообразователя и пространственную конфигурацию комплексных ионов в соединениях $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_2[Hg(CNS)_4]$.
34. Какие ионы, согласно методу валентных схем, являются акцепторами электронных пар в соединении $Na_3[AlF_6]$?
35. Какие ионы, согласно методу валентных схем, являются донорами электронных пар в соединении $K_4[Fe(CN)_6]$?
36. Используя метод кристаллического поля, ответьте на вопросы:
1. Сколько неспаренных электронов имеет ион комплексообразователя в соединениях $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K[Fe(CNS)_4]$?
 2. К высокоспиновым или низкоспиновым комплексам относятся эти соединения?
37. Имеют ли окраску комплексные соединения $Na_3[Al(OH)_6]$ и $Na_3[Cr(OH)_6]$? Как это можно объяснить, используя положения теории кристаллического поля?

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Строение комплексных соединений.....	4
2. Классификация комплексных соединений.....	8
3. Номенклатура (названия) комплексных соединений.....	8
4. Признаки образования комплексных соединений.....	9
5. Диссоциация комплексных соединений.....	10
6. Химические свойства комплексных соединений.....	13
7. Изомерия комплексных соединений.....	14
8. Методика написания уравнений реакций комплексообразования...	14
9. Место комплексных соединений среди неорганических веществ....	21
10. Химические связи в комплексных соединениях.....	22
10.1. Метод валентных схем.....	22
10.2. Метод кристаллического поля.....	26
Влияние координации лигандов на расщепление.....	29
Влияние природы лигандов на величину параметра расщепления	33
Влияние комплексообразователя на величину параметра расщепления.....	33
Распределение электронов d-подуровня в ионе комплексообразователя.....	34
Цветность комплексных соединений.....	38
10.3. Метод молекулярных орбиталей.....	40
11. Задания для самоподготовки по разделу «Комплексные соединения».....	40