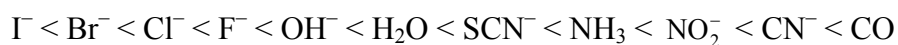


Строение. Номенклатура и классификация комплексных соединений

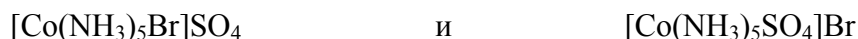
Пример 1. Составьте формулы двух комплексных соединений, состав которых выражается общей эмпирической формулой $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ (координационное число равно 6). Напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации данных соединений и выражения для константы нестойкости.

Решение. В исходном соединении степени окисления ионов равны: Co^{3+} , Br^- , SO_4^{2-} и нейтральные молекулы аммиака.

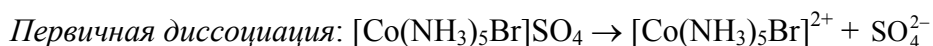
Комплексообразователем будет выступать d -элемент – Cr^{3+} с координационным числом равным 6. Лигандами могут выступать все анионы, но прочность связи их с комплексообразователем пропорциональна силе поля, создаваемого лигандами, которая возрастает в следующем ряду:



Возможны следующие формулы комплексных соединений:



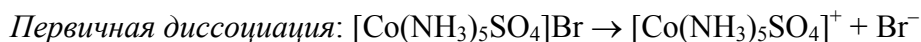
Составим уравнения первичной и вторичной диссоциации для соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$:



Выражение для константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^5[\text{Br}^-]}{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}]}$$

Составим уравнения первичной и вторичной диссоциации для соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$:



Выражение для константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^5[\text{SO}_4^{2-}]}{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+]}$$

Пример 2. Используя ионы K^+ , Ni^{2+} , Cl^- , CN^- и молекулы NH_3 составьте формулы соединений с комплексным катонном и комплексным анионом. Напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации данных соединений и выражения для константы нестойкости.

Решение. Комплексообразователем будет выступать d -элемент – Ni^{2+} с наиболее характерным координационным числом равным 4.

Комплексное соединение, состоящее из внутренней сферы с отрицательным зарядом, соответствует формуле, например $K_2[NiCl_2(CN)_2]$.

Комплексное соединение, состоящее из внутренней сферы с положительным зарядом, соответствует формуле, например $[Ni(NH_3)_3CN]Cl$.

Уравнения первичной и вторичной диссоциации для соли $K_2[NiCl_2(CN)_2]$:

Первичная диссоциация: $K_2[NiCl_2(CN)_2] \rightarrow 2K^+ + [NiCl_2(CN)_2]^{2-}$

Вторичная диссоциация: $[NiCl_2(CN)_2]^{2-} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2Cl^- + 2CN^-$

Выражение для константы нестойкости комплексного иона:

$$K_n = \frac{[Ni^{2+}][Cl^-]^2[CN^-]^2}{[[NiCl_2(CN)_2]^{2-}]}$$

Уравнения первичной и вторичной диссоциации для соли $[Ni(NH_3)_3CN]Cl$:

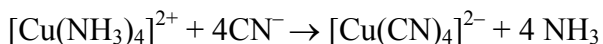
Первичная диссоциация: $[Ni(NH_3)_3CN]Cl \rightarrow [Ni(NH_3)_3CN]^+ + Cl^-$

Вторичная диссоциация: $[Ni(NH_3)_3CN]^+ \rightleftharpoons Ni^{2+} + 3NH_3 + CN^-$

Выражение для константы нестойкости комплексного иона:

$$K_n = \frac{[Ni^{2+}][NH_3]^3[CN^-]}{[[Ni(NH_3)_3CN]^+]}$$

Пример 3. Возможно ли протекание реакции, соответствующее ионно-молекулярной форме:

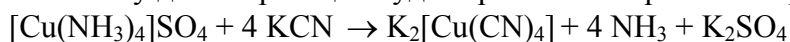


Составьте молекулярное уравнение реакции. Напишите уравнения диссоциации и выражение для констант нестойкости комплексных ионов, приведите их численное значение.

Решение. Из справочной литературы находим значения констант нестойкости для комплексных ионов:

$$K_{n[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 2,1 \cdot 10^{-13}, \quad K_{n[Cu(CN)_4]^{2-}} = 5 \cdot 10^{-28}.$$

Относительная прочность комплексных ионов с одинаковым координационным числом определяется соотношением величин их констант нестойкости: чем меньше константа нестойкости, тем прочней комплексный ион. Реакция обмена протекает в сторону более сильного связывания ионов. Поэтому данная реакция будет протекать в прямом направлении:



Первичная диссоциация: $K_2[Cu(CN)_4] \rightarrow 2K^+ + [Cu(CN)_4]^{2-}$

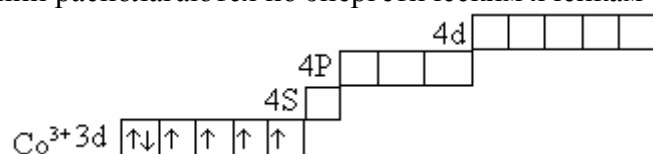
Вторичная диссоциация: $[Cu(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4CN^-$

Выражение для константы нестойкости комплексного иона:

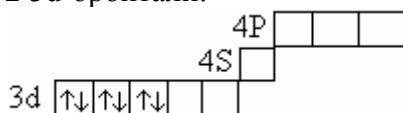
$$K_n = \frac{[Cu^{2+}][CN^-]^4}{[[Cu(CN)_4]^{2-}]}$$

Пример 4. Экспериментально установлено, что комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ проявляет диамагнитные свойства, а ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ - парамагнитен. С помощью метода валентных связей объясните, какой тип гибридизации атомных орбиталей возникает при образовании этих ионов и каково их пространственное строение?

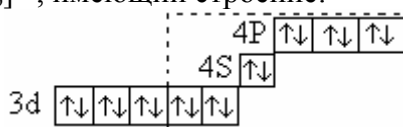
Решение. Теория метода ВС рассматривает образование комплексных ионов при донорно-акцепторном взаимодействии наделённых электронных пар лигандов и свободных орбиталей комплексообразователя. Ион-комплексообразователь Co^{3+} в этих комплексных ионах имеет электронную конфигурацию $3d^6$. В соответствии с правилом Хунда 6 валентных электронов в d-состоянии располагаются по энергетическим ячейкам следующим образом:



Лиганды комплексного иона - полярные молекулы NH_3 и анион F^- . Координационное число Co^{3+} в данных ионах равно 6, т.е. ион-комплексообразователь присоединяет лигандов. Каждый из лигандов NH_3 и F^- имеет неподелённую электронную пару, являясь донором электронов. Для размещения 6 электронных пар шести лигандов ион-комплексообразователь Co^{3+} (акцептор электронов) должен предоставить 6 свободных орбиталей. При образовании комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ четыре электрона в d-состоянии иона Co^{3+} сначала образуют электронные пары, освобождая 2 3d-орбитали:

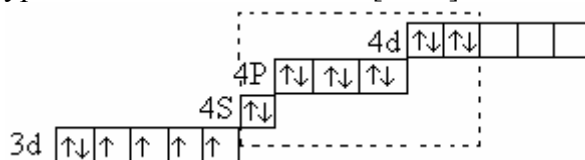


затем образуется ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, имеющий строение:



При образовании этого комплексного иона имеет место d^2sp^3 -гибридизация, причём она осуществляется при участии внутренних (предвнешних) d-орбиталей третьего энергетического уровня иона Co^{3+} .

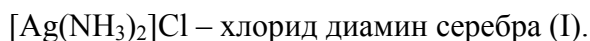
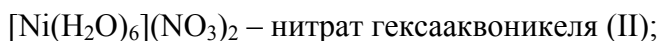
В случае иона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ образования пар электронов в d-состоянии иона Co^{3+} не происходит. 6 неподелённых электронных пар F^- располагаются в свободных s, p, d – орбиталях четвёртого энергетического уровня. Комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ имеет строение:



Этот комплексный ион образуется при sp^3d^2 -гибридизации. В образовании этого иона участвуют d-орбитали иона Co^{3+} четвёртого энергетического уровня (внешнего). Эти ионы имеют октаэдрическую структуру. Наличие неспаренных электронов в комплексных ионах даёт возможность определить их магнитные свойства: в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ нет неспаренных электронов, поэтому он диамагнитен; комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$, содержащий 4 неспаренных электрона, парамагнитен. С помощью метода ВС можно предсказать реакционную способность комплексных соединений. Комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$, в образовании которого участвуют d-орбитали иона Co^{3+} четвёртого энергетического уровня (внешнего), более реакционноспособен, чем ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, так как в $[\text{CoF}_6]^{3-}$ лиганды слабее связаны с ионом Co^{3+} , чем в ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, и могут легче отделяться от комплексообразователя.

Пример 5. Приведите по два примера комплексных соединений, в которых комплексный ион является: положительным (катион), отрицательным (анион), нейтральным. Назовите эти соединения.

Решение. По закону электрического заряда комплексные ионы делят на катионные и анионные. Катионные комплексные ионы образуются в результате координации полярных молекул (NH_3 , H_2O) вокруг положительного иона-комплексобразователя. Комплексные соединения, в которых лигандами являются ионы воды, называют аквасоединениями, а в которых молекулы аммиака – аминсоединения. К катионным комплексным ионам относят и такие ионы, в которых комплексобразователем служит отрицательный ион, а лигандами – катион водорода, например ион аммония $[\text{NH}_4]^+$. Примеры:



Анионные комплексные ионы образуются в результате координации вокруг положительного иона-комплексобразователя отрицательных лигандов. К комплексным соединениям, содержащим комплексный анион, гидроксоединения (лиганды – OH^-) и ацидокомплексные соединения (лиганды – кислотные остатки). Например:



Комплексные ионы не имеют заряда в том случае, если они образуются в результате координации вокруг нейтрального атома молекул или при одновременной координации отрицательных ионов и молекул вокруг положительного комплексобразователя. Например:



Среди комплексных соединений есть и такие, которые содержат и комплексный катион и комплексный анион, например:



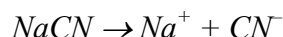
Устойчивость комплексных соединений

Пример 1. Вычислите концентрацию ионов в растворе комплексной соли по константе неустойчивости комплексного иона. Константа нестойкости K_n иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \cdot 10^{-21}$.

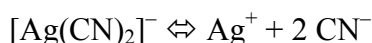
Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,01М NaCN в 1 л раствора. Степень диссоциации $K[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ принять равной 1.

Решение:

NaCN как сильный электролит диссоциирует нацело:



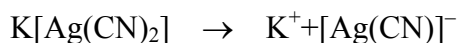
Комплексный ион диссоциирует как слабый электрлит:



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

Избыточное количество ионов CN^- сильно смещает равновесие диссоциации комплексного иона влево, поэтому концентрацией ионов $[\text{CN}^-]$, получающихся в результате диссоциации комплексного иона, можно пренебречь и считать $C_{\text{CN}^-} = 0,05$ моль/л.

Комплексная соль диссоциирует:



Концентрация комплексного иона будет равна концентрации соли:

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Зная значение K_n и концентрации комплексного иона и ионов CN^- определяем концентрацию ионов серебра:

$$1 \cdot 10^{-21} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2}{10^{-2}}$$

$$10^{-23} = [\text{Ag}^+] \cdot 25 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,4 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л}$$

Пример 2. Определение возможности разрушения комплексного иона при добавлении электролита по значениям K_n комплексного иона и ПР малорастворимого соединения.

Произойдёт ли образование осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при сливании равных объёмов 1,0 М растворов KOH и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, содержащего избыток 0,5 моль аммиака:

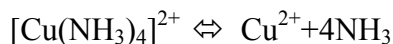
$$K_{n[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 9,33 \cdot 10^{-13} \quad \text{ПР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 5,6 \cdot 10^{-20}$$

степень диссоциации KOH и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ принять равной 1.

Решение. При сливании равных объёмов растворов концентрация каждого из компонентов уменьшится в 2 раза, т.е. станет равной:

$$C_{[Cu(NH_3)_4]Cl_2} = 0,5 \text{ моль / л}; \quad C_{KOH} = 0,5 \text{ моль / л}; \\ C_{NH_3} = 0,25 \text{ моль / л}.$$

В присутствии избытка аммиака равновесие диссоциации иона

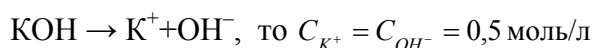


сильно смещено влево.

Поэтому концентрацией аммиака, получающегося при диссоциации этого иона, можно пренебречь, а концентрацию NH_3 в растворе можно считать равной 0,25 моль/л. Отсюда

$$K_n = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]} = \frac{[Cu^{2+}] \cdot (0,25)^4}{0,5} = 9,33 \cdot 10^{-13} \\ [Cu^{2+}] = \frac{0,5 \cdot 9,33 \cdot 10^{-13}}{0,25^4} = \frac{0,5 \cdot 9,33 \cdot 10^{-13}}{4 \cdot 10^{-3}} = \frac{4,665 \cdot 10^{-13}}{4 \cdot 10^{-3}} = 1,17 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Так как раствор гидроксида калия – сильный электролит



Тогда

$$PP(Cu(OH)_2) = [Cu^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \\ ПИ = C_{Cu^{2+}} \cdot C_{OH^-}^2 = 1,17 \cdot 10^{-10} \cdot (5 \cdot 10^{-1})^2 = 2,9 \cdot 10^{-11} \\ \text{т.е. } C_{Cu^{2+}} \cdot C_{OH^-}^2 > PP_{Cu(OH)_2}$$

Следовательно, осадок $Cu(OH)_2$ образуется и комплексный ион разрушится.