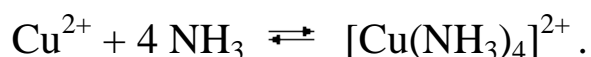
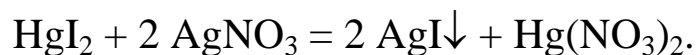


4.3. Реакции комплексообразования

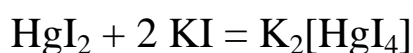
В различных реакциях, протекающих в растворе, участвуют неизменные группировки атомов, выступающие либо в виде ионов (SO_4^{2-} , OH^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , NO_2^-), либо в виде нейтральных молекул (NH_3 , CO , NO). Эти неизменные группировки атомов способны к взаимодействию в растворе с ионами металлов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



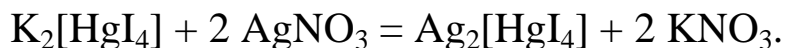
Образовавшиеся новые соединения приобретают новые свойства, отличные от свойств составляющих их простых соединений, например, совершенно иную окраску, растворимость и способность взаимодействовать с различными реагентами. Так, йодид ртути (II) взаимодействует в растворе с нитратом серебра с образованием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



После образования сложного соединения с йодидом калия по реакции



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

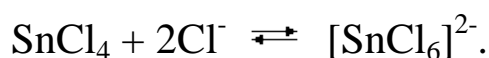


Подобные сложные образования получили название *комплексных* ионов или молекул.

Из-за огромного многообразия комплексных соединений в современной литературе нет однозначного определения «комплексное соединение». Один из авторитетнейших ученых в области изучения

комплексных соединений академик А.А. Гринберг трактует комплексы как соединения, *содержащие в своем составе комплексный ион, не разрушающийся при переходе этих соединений в раствор. Существует еще одно определение: комплексным соединением называют сложное соединение, образующиеся при взаимодействии более простых неизменных частиц (атомов, ионов или молекул), каждая из которых способна существовать независимо в обычных условиях.*

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



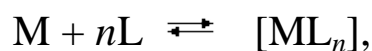
Комплексные ионы образуют с ионами противоположного заряда комплексные соединения. Так, комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ образует с ионами K^+ комплексное соединение $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которое выделяется из водного раствора при его выпаривании в виде кристаллов красного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

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

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

Основы современной координационной теории были изложены в конце XIX века швейцарским химиком Альфредом Вернером, обобщившим в единую систему весь накопившийся к тому времени экспериментальный материал по комплексным соединениям.

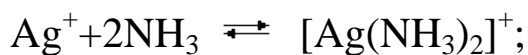
Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить себе в виде реакции общего типа:



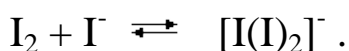
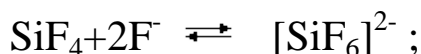
где М – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный ион, координирующий вокруг себя другие атомы, ионы или

молекулы L. Атом М получил название **комплексообразователя** или **центрального атома**. В комплексных ионах $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{BF}_4]^-$ комплексообразователями являются медь (II), кремний (IV), железо (II), бор (III). Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента в положительной степени окисления. Атомы в отрицательной степени окисления играют роль комплексообразователей сравнительно редко. Атом-комплексообразователь может обладать нулевой степенью окисления. Так, карбонильные комплексы никеля и железа, имеющие состав $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, содержат атомы никеля (0) и железа (0).

Комплексообразователь может участвовать в реакциях получения комплексов, как будучи одноатомным ионом, например,



так и находясь в составе молекулы:



В комплексной частице может быть два и более атомов-комплексообразователей. В этом случае говорят о многоядерных комплексах, например, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.

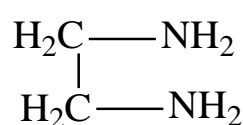
В комплексном ионе или нейтральном комплексе вокруг комплексообразователя координируются ионы, атомы или простые молекулы (L). Все эти частицы, имеющие химические связи с комплексообразователем, называются **лигандами**. В комплексных ионах $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ лигандами являются ионы Cl^- и CN^- , а в нейтральном комплексе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]$ лиганды – молекулы NH_3 и ионы NCS^- .

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

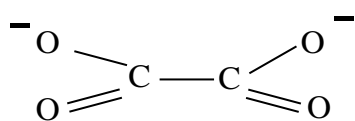
Лигандами могут быть различные неорганические и органические ионы и молекулы. Важнейшими лигандами являются ионы CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , OH^- , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , молекулы H_2O , NH_3 , CO , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, органических соединений – этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, α -аминоуксусной кислоты $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Чаще всего лиганд бывает связан с комплексообразователем через один из своих атомов одной двухцентровой химической связью. Такого рода лиганды получили название **монодентатных**. К числу монодентатных лигандов относятся все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и другие. Некоторые распространенные лиганды типа молекул воды H_2O , гидроксид-иона OH^- , тиоцианат-иона NCS^- , амид-иона NH_2^- , монооксида углерода CO в комплексах преимущественно монодентатны, хотя в отдельных случаях становятся бидентатными.

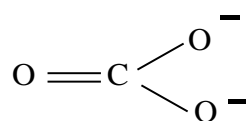
Существует целый ряд лигандов, являющихся в комплексах практически всегда бидентатными:



этилендиамин



оксалат-ион



карбонат-ион.

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

Важнейшей характеристикой комплексообразователя является количество химических связей, которые он образует с лигандами, или **координационное число (КЧ)**. Эта характеристика комплексообразователя определяется главным образом строением его электронной оболочки и обусловливается валентными возможностями центрального атома или условного иона-комплексообразователя.

Когда комплексообразователь координирует монодентатные лиганды, то координационное число равно количеству присоединяемых лигандов. Количество присоединяемых к комплексообразователю полидентатных лигандов всегда меньше значения координационного числа.

Значение координационного числа комплексообразователя зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий, при которых протекает реакция комплексообразования. Значение КЧ может меняться в различных комплексных соединениях от 2 до 8 и даже выше. Наиболее распространенными КЧ являются 4 и 6. Между значениями координационного числа и степенью окисления элемента-комплексообразователя существует определенная зависимость (табл. 17).

Таблица 17 – Зависимость между значениями координационного числа и степенью окисления элемента-комплексобразователя

Степень окисления комплексобразователя	КЧ	Пример
+1	2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$
+2	4	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
+3	6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$

Известны комплексобразователи, которые обладают практически постоянным координационным числом в комплексах разных типов. Таковы кобальт (III), хром (III) или платина (IV) с КЧ 6 и бор (III), платина (II), палладий (II), золото (III) с КЧ 4. Тем не менее большинство комплексобразователей имеет переменное координационное число. Например, для алюминия (III) возможны КЧ 4 и КЧ 6 в комплексах $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$. Координационные числа 3, 5, 7, 8 и 9 встречаются реже. Есть всего несколько соединений, в которых КЧ равно 12, например, таких как $\text{K}_9[\text{Bi}(\text{NCS})_{12}]$.

Лиганды, непосредственно связанные с комплексобразователем, образуют вместе с ним **внутреннюю** (координационную) сферу комплекса. Так, в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ внутренняя сфера образована атомом комплексобразователя – меди(II) и молекулами аммиака, непосредственно с ним связанными. Обозначается внутренняя сфера квадратными скобками: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

В зависимости от соотношения суммарного заряда лигандов и комплексобразователя внутренняя сфера может иметь положительный заряд, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, либо отрицательный, например, $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$, или нулевой заряд, например, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$.

Ионы, нейтрализующие заряд внутренней сферы, но не связанные с комплексобразователем ковалентно, образуют **внешнюю сферу** комплексного соединения.

Например, в комплексном соединении $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ два иона Cl^- находятся во внешней сфере. Внешнесферные ионы Cl^- находятся на более значительном удалении от комплексобразователя и непосредственно с ним не связаны. Различие между лигандами внутренней сферы и ионами внешней сферы, как правило, существенно

Изображая формулу комплексного соединения, внешнесферные ионы располагают за квадратными скобками. Например, в соедине-

ниях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ внешнесферными ионами являются соответственно ионы OH^- и K^+ . В нейтральных комплексах $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$ внешняя сфера отсутствует.

Номенклатура комплексных соединений

Современная номенклатура комплексных соединений основана на рекомендациях ИЮПАК и адаптирована к традициям русского химического языка.

Названия лигандов. Названия анионных лигандов (ацидолигандов) получают конечную гласную **-о**, которой сопровождается название соответствующего аниона (или корня названия аниона) (табл. 18).

Таблица 18 – Названия анионных лигандов

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

Иногда анионные лиганды имеют *специальные названия*, например, S^{2-} – *тио*; O^{2-} – *оксо*; HS^- – *меркапто*.

Анионы углеводородов в качестве лигандов называют так: CH_3^- – метил, C_5H_5^- – циклопентадиенил.

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

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

Громоздкие по написанию формулы органических лигандов заменяют буквенными обозначениями, например, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этилендиамин) – **en**; $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (триэтилфосфин) – **PEt₃**; $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамид) – **ur**; $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) – **py**.

Для катионных лигандов применяют следующие названия: N_2H_5^+ – гидразиний; NO_2^+ – нитроиллий; NO^+ – нитрозилий.

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

Названия веществ строят из названий лигандов с предшествующей числовой приставкой (греческое числительное), указывающей число лигандов каждого типа в формуле, и названия комплексобразователя в определенной форме. Перечень лигандов идет от отрицательного заряда лиганда к нейтральному и затем положительному, то есть справа налево по формуле соединения.

Названия нейтральных комплексов. Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указывается число и названия лигандов, затем название центрального атома в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов – с указанием числа центральных атомов).

Например, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ – дихлоротетраакважелезо (II); $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ – октакарбонилдикобальт; $[\text{Zn}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ – дихлоробис (этилендиамин) цинк (слово «этилендиамин» содержит числительное, поэтому перед названием такого лиганда пишем сложное числительное «бис», а не «ди»).

Названия соединений с комплексными катионами строятся также, как и названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона. Однако в рассматриваемом случае катион не простой, а комплексный. Названия комплексных катионов состоят из числа и названия лигандов и названия комплексобразователя (для многоядерных комплексов – с указанием их числа). Обозначение степени окисления комплексобразователя дают римскими цифрами в скобках после названия (по способу Штока): $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]^{4+}$ – катион дигидроксо-

нонаамминдихрома (III). В случае неизвестной степени окисления комплексобразователя указывают заряд всего катиона в скобках арабскими цифрами (по способу Эвенса-Бассетта). Например, $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ – катион диаквадиртути (2+). Названия соединений, включающих комплексный катион, строятся так: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ – сульфат гексааквамарганца(II).

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

Корни латинских названий элементов: Cu – купр-; Ag – аргент- ; Au – аур-; Fe – ферр-; Hg – меркур-¹⁵; Pb – плюмб-; Ni – никкол-; Sb – стиб- (антимон-); Sn – станн-.

Названия соединений, включающих комплексный анион:

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – тетрайодомеркурат (II) калия, $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксостибат (V) водорода.

Теории строения комплексных соединений

Теория валентных связей

Основным положением этой теории является идея о **донорно-акцепторном механизме** образования ковалентных связей между лигандом и комплексобразователем. Лиганд считается донорной частью, способной передать пару электронов акцептору – комплексобразователю, предоставляющему для образования связи свободные атомные орбитали своих энергетических уровней.

Для образования ковалентных связей между комплексобразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные *s*-, *p*- или *d*- атомные орбитали комплексобразователя подверглись гибридизации определенного типа. Гибридные орбитали занимают в пространстве

¹⁵Название со времен алхимии.

определенное положение, причем их число соответствует координационному числу комплексообразователя.

При этом часто происходит объединение неспаренных электронов комплексообразователя в пары, что позволяет высвободить некоторое число атомных орбиталей, которые затем участвуют в гибридизации и образовании химических связей.

Неподеленные пары электронов лигандов взаимодействуют с гибридными орбиталями комплексообразователя, и происходит перекрывание соответствующих орбиталей комплексообразователя и лиганда с появлением в межъядерном пространстве повышенной электронной плотности. Химическая связь в комплексных соединениях является ковалентной, образованной по донорно-акцепторному механизму, достаточной прочной и энергетически выгодной. Электронные пары комплексообразователя, в свою очередь, могут взаимодействовать с вакантными атомными орбиталями лиганда, упрочняя связь по дативному механизму.

Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально. Это приводит к тому, что структура комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от типа гибридизации (табл. 19).

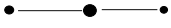
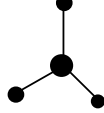


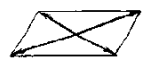

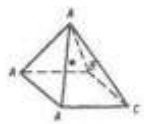
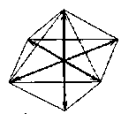
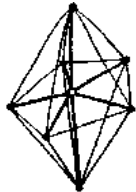
Рассмотрим несколько примеров строения комплексных соединений.

Катион тетраамминцинка $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Комплексообразователь в этом соединении ион цинка Zn^{2+} . Электронная оболочка атома цинка $(_{30}Zn)1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$. Для иона Zn^{2+} строение электронной оболочки запишем $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ или, выделив валентный уровень – $[Ar] 3d^{10} 4s^0 4p^0$. Электронно-графическая формула валентного уровня иона цинка:



Свободными остаются одна 4s, три 4p, пять 4d орбиталей. Лигандами в комплексном ионе являются молекулы аммиака, в которых на одной из sp^3 -гибридных орбиталях азота находится несвязывающая электронная пара (см. рис. 18).

**Таблица 19 – Тип гибридизации электронных орбиталей
комплексобразователя и структура комплексного соединения**

КЧ	Тип гибридизации	Геометрия комплекса		Примеры
2	sp	Линейная		$[\text{NH}_3\text{--Ag--NH}_3]^+$ $[\text{Cl--Cu--Cl}]^-$
3	sp^2	Треугольная		$[\text{HgI}_3]^-$
	sp^3	Тригональная пирамида		$[\text{SnCl}_3]^-$
4	sp^3	Тетраэдр		$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	dsp^2	Квадрат		$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
5	sp^3d	Тригональная бипирамида		$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
5	sp^3d	Тетрагональная пирамида		$[\text{MnCl}_5]^{3-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	sp^3d^2 , d^2sp^3	Октаэдр		$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
7	sp^3d^3	Пентагональная бипирамида		$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

Эта пара электронов атома азота в молекуле аммиака может перейти на свободные электронные орбитали иона цинка. Вакантные

4s- и 4p-орбитали иона цинка образуют четыре sp^3 -гибридные орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра.

Схематически изобразим этот процесс (рис. 43).

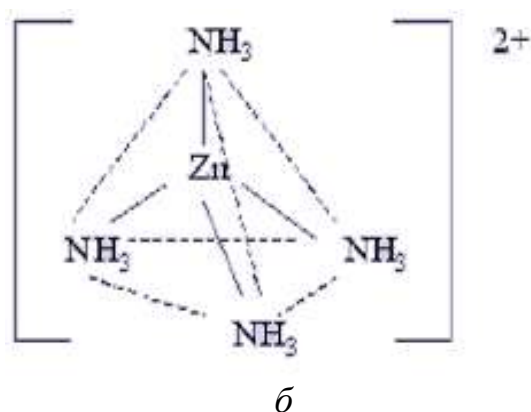
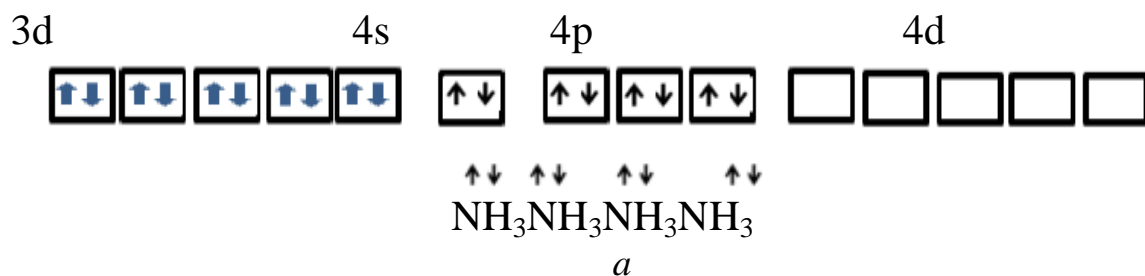
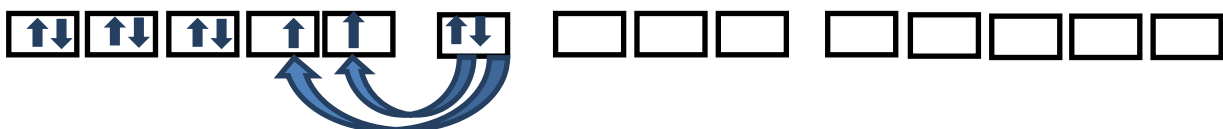


Рисунок 43 – Схема образования химических связей в комплексном ионе $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ (a) и его пространственная структура (б)

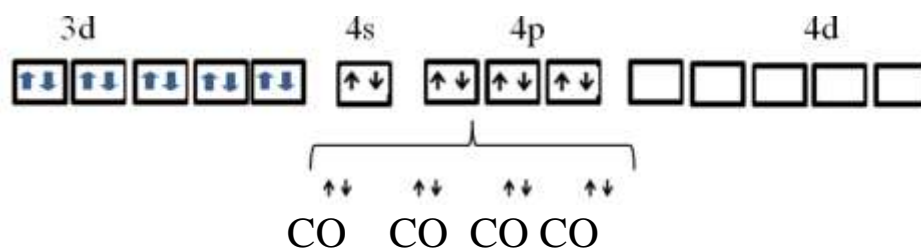
Тетракарбонилникель $[Ni(CO)_4]$. Комплексообразователь в этом соединении атом никеля Ni. Электронная оболочка атома никеля $(_{28}Ni)1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^8$. Электронно-графическая формула валентного уровня атома никеля:



Под воздействием лигандов – молекул CO электроны никеля с 4s-орбитали переходят на 3d-подуровень. Полученные вакантные орбитали подвергаются sp^3 -гибридизации, образуя тетраэдрическую конфигурацию.

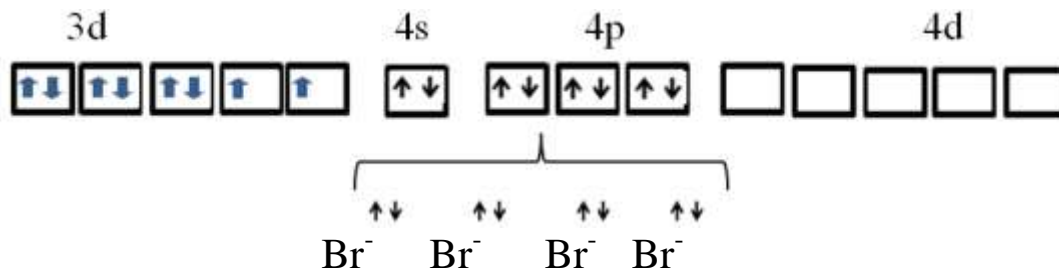


На свободные гибридные орбитали никеля переходят несвязывающие электронные пары кислорода молекулы оксида углерода и образуются четыре ковалентные связи.



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

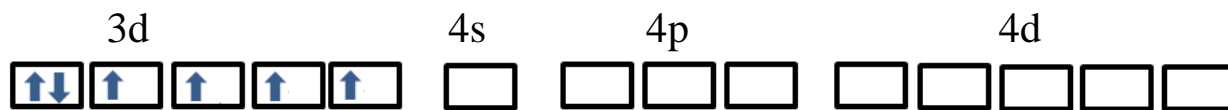
Если комплексообразователем служит ион Ni^{2+} с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^8$, то надобность в перемещении электронов с 4s-подуровня перед гибридизацией отпадает, так как для реализации координационного числа 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей. Такое строение имеет неустойчивый парамагнитный комплекс тетрабромоникколат (II)-ион $[\text{NiBr}_4]^{2-}$.



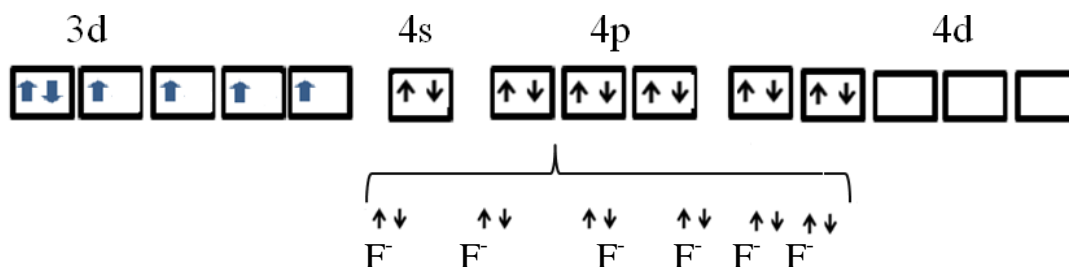
Если в гибридизации участвуют атомные орбитали внешнего d-подуровня, комплекс называется внешнеорбитальным или высокоспиновым. Строение таких комплексов может отвечать типу гибридизации, например, sp^3d^2 . Такие комплексы, при образовании которых имеет место гибридизация с участием атомных орбиталей предвнешнего d-подуровня, называются внутриорбитальными или низкоспиновыми.

Рассмотрим строение комплексного иона с координационным числом центрального атома равным шести – гексафтороферрат (II)-иона $[\text{FeF}_6]^{4-}$. Комплексообразователь в этом соединении ион железа Fe^{2+} . Электронная оболочка атома железа ($_{26}\text{Fe}$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Для иона Fe^{2+} строение электронной оболочки запишем

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$. Электронно-графическая формула валентного уровня иона железа:

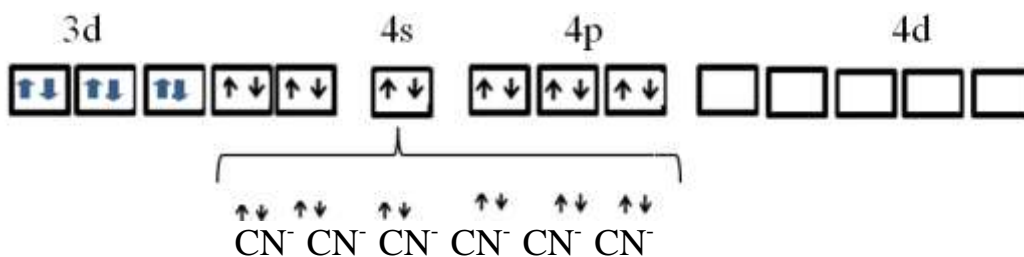


Свободными остаются одна 4s, три 4p, пять 4d орбиталей. Лигандами в комплексном ионе являются фторид-ионы, содержащие пары электронов, способные образовать химические связи по донорно-акцепторному механизму. Электроны фторид-ионов располагаются на sp^3d^2 -гибридных орбиталях железа.



Образуется парамагнитный высокоспиновый *октаэдрический* гексафтороферрат (II)-ион $[\text{FeF}_6]^{4-}$.

При образовании гексацианоферрат (II)-иона, электроны иона железа на d-орбиталях под воздействием лигандов – цианид-ионов спариваются. Электроны цианид-ионов располагаются на d^2sp^3 -гибридных орбиталях железа. Образуется диамагнитный низкоспиновый октаэдрический гексацианоферрат (II)-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.



Сама по себе теория валентных связей не дает ответа на вопрос, какой вид комплекса образуется в каждом конкретном случае, так как этот метод не учитывает влияния природы лиганда. Поэтому метод валентных связей должен обязательно дополняться данными о магнитных свойствах комплекса либо сведениями о влиянии лиганда на характер образующегося комплекса.

Теория кристаллического поля (ТКП) пришла на смену теории валентных связей в 40-х годах XX столетия. Уже с середины 50-х годов упрощенная теория кристаллического поля была заменена усовершенствованной *теорией поля лигандов*, учитывающей ковалентный характер химических связей между комплексообразователем и лигандом.

В теории кристаллического поля химическая связь комплексообразователь – лиганд считается электростатической. Лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников в виде точечных зарядов и диполей и создают вокруг комплексообразователя *электростатическое поле* или *поле лигандов*. В поле лигандов энергетические уровни комплексообразователя и, прежде всего, *d*-подуровни, **расщепляются**, и их энергия изменяется. Характер расщепления, энергия новых энергетических уровней зависит от симметрии расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле). Когда в качестве лигандов координируются молекулы H_2O , NH_3 , CO и другие, их рассматривают как диполи, ориентированные отрицательным зарядом к комплексообразователю.

Рассмотрим случай октаэдрического расположения лигандов (рис. 44). В центре октаэдра находится атом-комплексообразователь с электронами на *d*-атомных орбиталях, а в его вершинах – лиганды в виде точечных отрицательных зарядов. В ионе M^{z+} , не связанном с лигандами, энергии всех пяти *d*-АО одинаковы (атомные орбитали пятикратно вырожденные). Однако в октаэдрическом поле лигандов *d*-АО комплексообразователя попадают в неравноценное положение. Атомные орбитали $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандам. Между этими орбиталями и лигандами, находящимися в вершинах октаэдра, возникают значительные силы отталкивания, приводящие к увеличению энергии орбиталей. Иначе говоря, данные атомные орбитали подвергаются максимальному воздействию поля лигандов. Другие три *d*-АО – $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, расположенные между осями координат и между лигандами, находятся на более значительном расстоянии от них. Взаимодействие таких *d*-АО с лигандами минимально, а, следовательно – энергия $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ -АО понижается по сравнению с исходной. Таким образом, *d*-АО комплексообразователя, попадая в октаэдрическое поле лигандов, подвергаются расщеплению на две группы новых орбиталей – трехкратно вырожденные орбитали с более низкой энергией,

$d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, и двукратно вырожденные орбитали с более высокой энергией, $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$. Эти новые группы d -орбиталей с более низкой и более высокой энергией обозначают d_ε и d_γ . Разность энергий двух новых подуровней d_ε и d_γ получила название параметра расщепления Δ_0 :

$$E_2 - E_1 = \Delta_0.$$

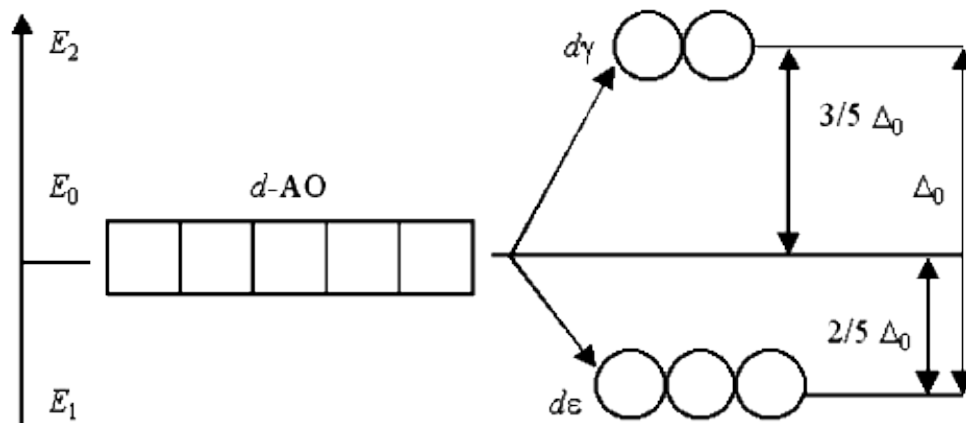


Рисунок 44 – Расщепление d -орбиталей комплексообразователя в октаэдрическом поле лигандов

Расположение двух новых энергетических подуровней d_ε и d_γ по отношению к исходному (d -АО) на энергетической диаграмме несимметричное:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1).$$

Квантовомеханическая теория требует, чтобы при полном заселении новых энергетических уровней электронами общая энергия осталась без изменения, то есть она должна остаться равной E_0 . Тогда должно выполняться равенство

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

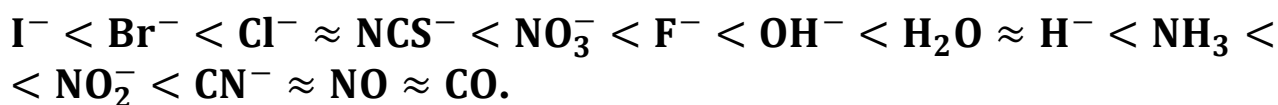
где 4 и 6 – максимальное число электронов на d_ε и d_γ -орбиталях. Из этого равенства следует, что размещение каждого электрона из шести максимально возможных на d_ε -орбиталях вызывает уменьшение энер-

гии на $2/5 \Delta_0$. Наоборот, размещение каждого электрона из четырех возможных на d_{γ} -орбитали вызывает увеличение энергии на $3/5 \Delta_0$.

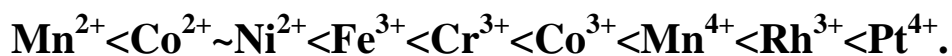
Если заселить электронами d_{ε} и d_{γ} -орбитали полностью, то никакого выигрыша энергии не будет, но если исходная d-АО заселена только частично и содержит от 1 до 6 электронов, и эти электроны размещаются только на d_{ε} -АО, то мы получим выигрыш энергии. Выигрыш энергии за счет преимущественного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

Специфика каждого из лигандов сказывается в том, какое поле данный лиганд создает, **сильное** или **слабое**. Чем **сильнее поле** лигандов, чем **больше** значение **параметра расщепления Δ_0** .

В результате исследования многочисленных комплексных соединений было установлено, что по способности увеличивать параметр расщепления металлов-комплексобразователей, находящихся в своих обычных степенях окисления, наиболее распространенные лиганды можно расположить в следующий **спектрохимический ряд**¹⁶, вдоль которого значение Δ_0 монотонно растет:



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



В качестве примера рассмотрим строение уже знакомых нам гексацианоферрат (II)-иона и гексафтороферрат (II) иона в рамках ТКП. В отсутствие поля лигандов 6-валентных электронов иона Fe^{2+} располагаются на пятикратно вырожденных d-орбиталях. Цианид-ионы относятся к лигандам сильного поля, их влияние приводит к значительному расщеплению d-орбиталей иона железа. Большая величина Δ_0 приводит к тому, что все 6 электронов Fe^{2+} в комплексном

¹⁶Данный ряд назван спектрохимическим, так как был получен при изучении спектральных характеристик комплексных соединений.

ионе располагаются на трех d_{ε} -орбиталях (рис. 45). Энергия стабилизации комплекса полем лигандов составит $12/5\Delta_0$.

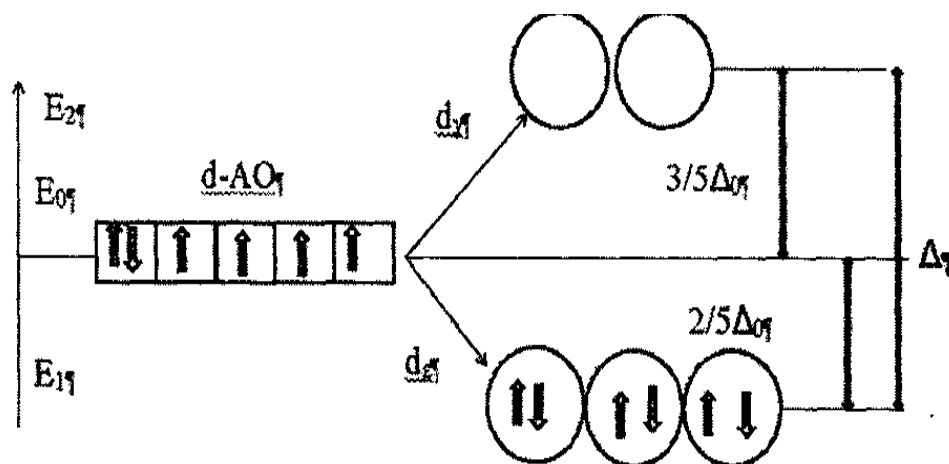


Рисунок 45 – Энергетическая диаграмма атомных орбиталей Fe^{2+} в комплексе $[Fe(CN)_6]^{4-}$

В комплексном ионе $[FeF_6]^{4-}$ фторид-ионы являются лигандами слабого поля. Параметр расщепления невелик, и заселение вырожденных d -орбиталей иона железа идет в соответствии с правилом Гунда. При этом три электрона занимают квантовые ячейки d_{ε} -подуровня (рис. 46), затем 4-ый и 5-ый электроны заселяют квантовые ячейки d_{γ} -подуровня и 6-ой электрон образует пару на d_{ε} -орбиталях. Энергия стабилизации комплекса полем лигандов составит $(8/5 - 6/5) = 2/5\Delta_0$.

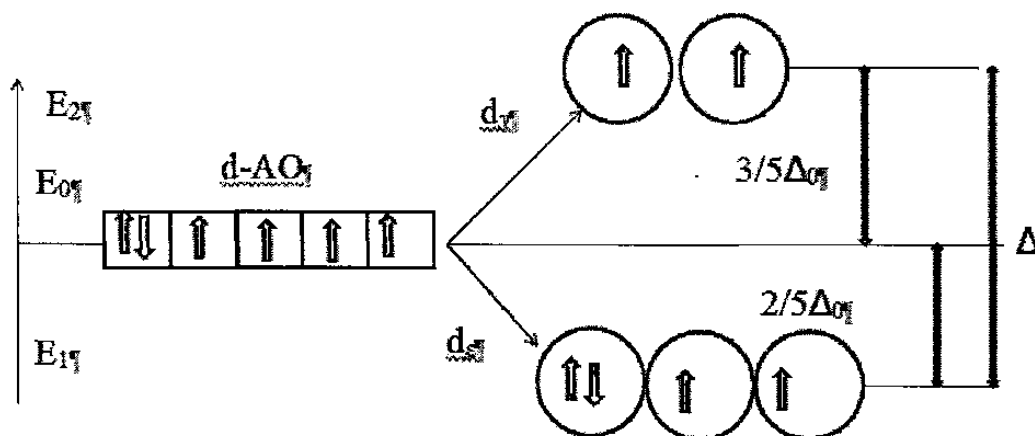


Рисунок 46 – Энергетическая диаграмма атомных орбиталей Fe^{2+} в комплексе $[FeF_6]^{4-}$

Изомерия комплексных соединений

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

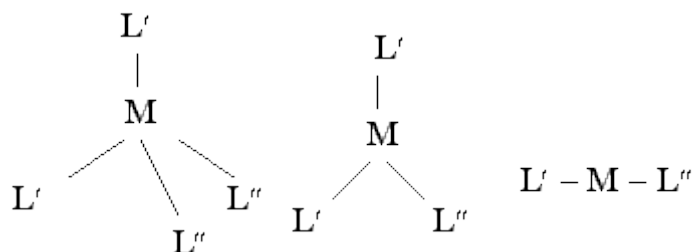
У комплексных соединений явление изомерии обусловлено:

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

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

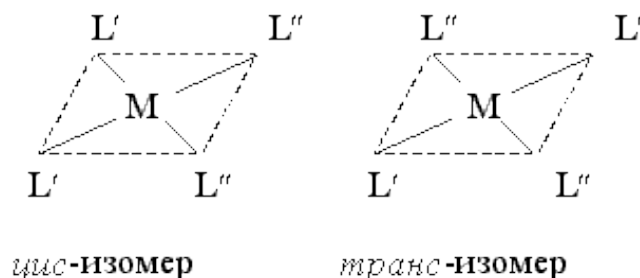
Примерами связевой изомерии служит существование нитро- и нитрито-комплексов кобальта (III) состава $K_3[Co(NO_2)_6]$ и $K_3[Co(ONO)_6]$, в которых координация лиганда – нитрит-иона (NO_2^-) осуществляется через атом азота или атом кислорода.

Геометрическая изомерия вызвана неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга. Необходимым условием геометрической изомерии является наличие во внутренней координационной сфере не менее двух различных лигандов. Комплексные соединения с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением геометрических изомеров не имеют, поскольку места расположения лигандов двух разных видов вокруг центрального атома равноценны:

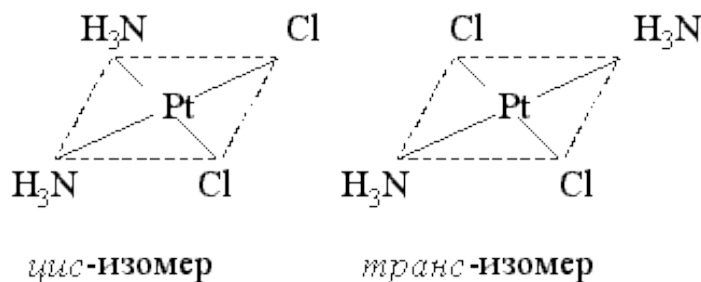


Комплексы, имеющие строение плоского квадрата, при наличии двух разных лигандов уже могут иметь два изомера.

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



Примером комплексного соединения, имеющего *цис*- и *транс*-изомеры, может служить дихлородиамминплатина (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:

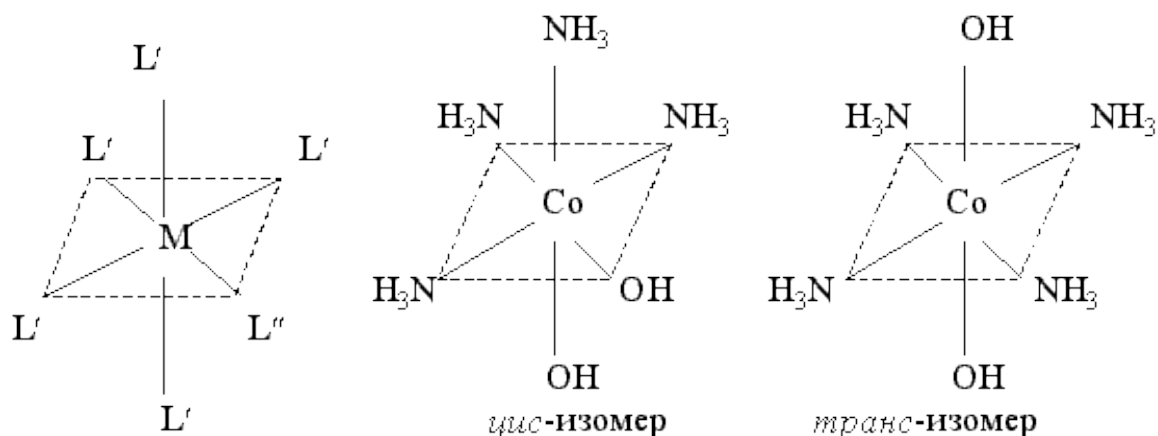


Геометрические изомеры существенно отличаются по физико-химическим свойствам, таким как цвет, растворимость, плотность, кристаллическая структура. Так, *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – оранжево-желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде, а *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – кристаллы бледно-желтого цвета, растворимость которых в воде несколько хуже, чем у *цис*-изомера.

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

Появление двух лигандов L'' в октаэдрических комплексах приводит к возможности существования двух геометрических изомеров. В этом случае появляются два различных способа расположения ли-

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



При увеличении в комплексе числа лигандов, имеющих разный химический состав, число геометрических изомеров быстро растет. У соединений типа $[\text{ML}'_2\text{L}''_2\text{L}'''_2\text{L}''''_2]$ будет четыре изомера, а у соединений типа $[\text{ML}'\text{L}''\text{L}'''\text{L}''''\text{L}'''''\text{L}''''''\text{L}''''''']$, содержащих шесть разных лигандов, число геометрических изомеров достигает 15.

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

Например, темно-зеленые кристаллы тригидрата триоксалатокобальтата (III) аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ существуют в виде двух оптических изомеров, комплексный анион которых имеет октаэдрическое строение. Как видно из рисунка 47, расположение лигандов в оптических изомерах комплексного аниона $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ таково, что анионы соотносятся между собой как предмет и его зеркальное изображение. Как бы мы не повернули анионы, их составные части никогда полностью не совпадут, так же как не совпадает левая рука с правой. Оптические изомеры отличаются тем, что их растворы способны вращать плоскость поляризации светового луча. Один изомер вращает плоскость поляризации влево и поэтому называется *L*-изомером, другой – вправо и называется *D*-изомером.

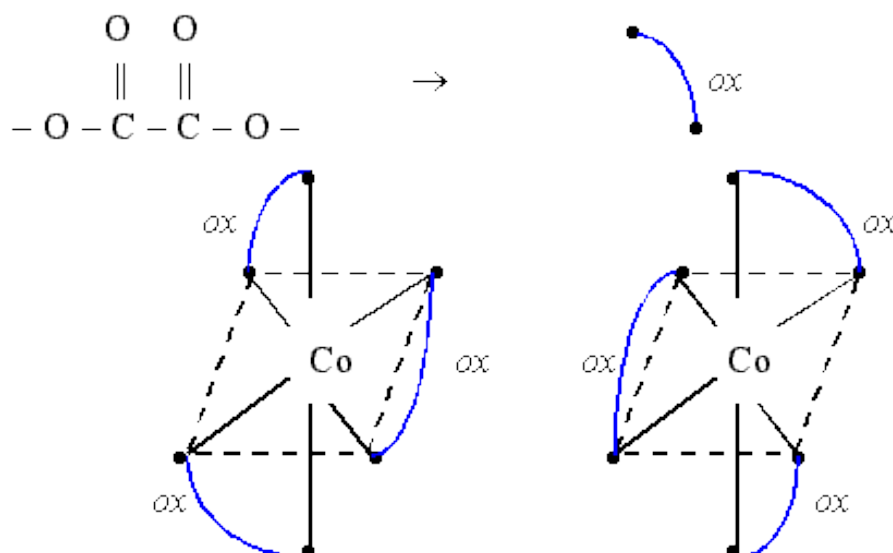


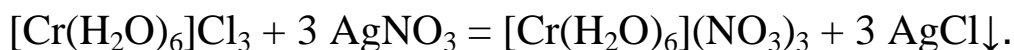
Рисунок 47 – Оптические изомеры¹⁷ иона $[Co(ox)_3]^{3-}$

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

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

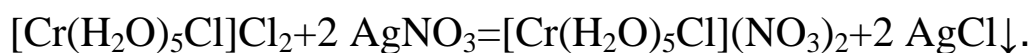
Классическим примером гидратной изомерии является существование трех изомерных гидратов хлорида хрома (III) (в кристаллической фазе) с общей формулой $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$.

Первый изомер, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – хлорид гексааквахрома (III) – представляет собой кристаллы серо-сиреневого цвета, которые при растворении в воде образуют фиолетовый раствор. Такую окраску раствору придают катионы $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Из раствора под действием ионов Ag^+ осаждаются все три хлорид-аниона:

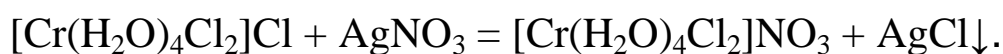


¹⁷Поскольку полное изображение бидентатного оксалатного лиганда неудобно, его часто обозначают в виде дуги, соединяющей вершины октаэдра.

Второй изомер – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, моногидрат хлорида хлоропентааквахрома (III), придает раствору голубовато-зеленый цвет, а ионы Ag^+ осаждают только два хлорид-иона:



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



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

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

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



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



Из этого раствора при добавлении AgNO_3 выделяется осадок AgBr .

Основные типы комплексных соединений

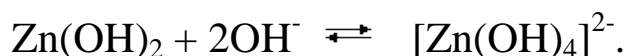
Аквакомплексы представляют собой ионы или молекулы, в которых лигандами служат молекулы воды. В водных растворах солей почти все ионы существуют в виде акваионов, например, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. При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

К аквакомплексам относятся многие кристаллогидраты, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (иначе – $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ (иначе – $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

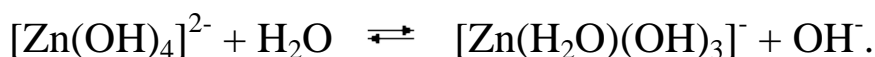
Гидроксокомплексы – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксид-ионы OH^- . Гидроксокомплексы образуются в реакциях гидролиза из аквакомплексов:



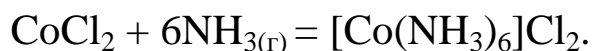
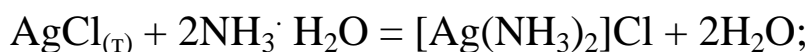
либо при растворении амфотерных гидроксидов в водных растворах гидроксидов щелочных металлов:



Водные растворы гидроксокомплексов имеют щелочную реакцию:



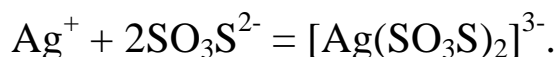
Аммиакаты – это комплексные соединения, в которых функции лигандов выполняют молекулы NH_3 . Аммиачные комплексы обычно получают при взаимодействии солей или гидроксидов металлов с аммиаком в водных или неводных растворах, либо обработкой тех же солей в кристаллическом состоянии газообразным NH_3 :



Ацидокомплексы – это соединения, где лигандами служат анионы кислот: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- и другие.

Эту группу комплексных соединений можно подразделить на две части: комплексы с кислородсодержащими лигандами и комплексы с бескислородными лигандами.

Например, к ацидокомплексам с кислородсодержащими лигандами относятся дитиосульфатоаргентат (I)-ион, который получается по обменной реакции:



Примерами ацидокомплексов с бескислородными лигандами могут служить гексахлороплатинат (IV) калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Платина химически растворяется в смеси концентрированных азотной и соляной кислот («царской водке») с образованием гексахлороплатината (IV) водорода $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$:



Гексацианоферрат (II) калия образуется по реакции:



Гидридные комплексы содержат в качестве лиганда гидридный ион H^- . Комплексообразователи в гидридных комплексах чаще всего элементы IIIA-группы – бор, алюминий, галлий, индий, таллий. Гидридные комплексы – сильнейшие восстановители. Под действием кислот и в водной среде они разлагаются, выделяя водород:

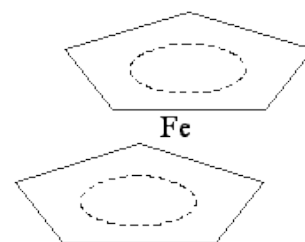


Карбонильные комплексы – комплексные соединения, в которых лигандом является карбонил (CO). Степень окисления металла в комплексных карбонилах, как правило, нулевая. Например, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. Карбонильные комплексы в обычных условиях – кристаллические вещества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

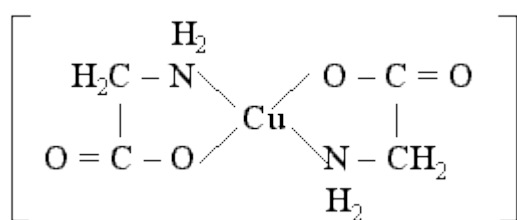
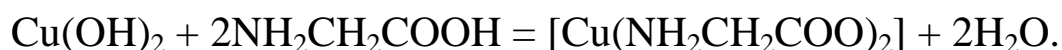
π -комплексы – это комплексные соединения, в которых в роли лигандов фигурируют ненасыщенные органические молекулы типа этилена, цикlopentadiена, бензола. Наиболее известным примером

таких комплексов служит ферроцен – *бис* (циклопента-диенил) железо состава $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$.

Структура этого соединения напоминает сэндвич или бутерброд. Комплексообразователь – Fe^{2+} находится между циклическими анионами C_5H_5^- на равном расстоянии от всех атомов углерода.



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

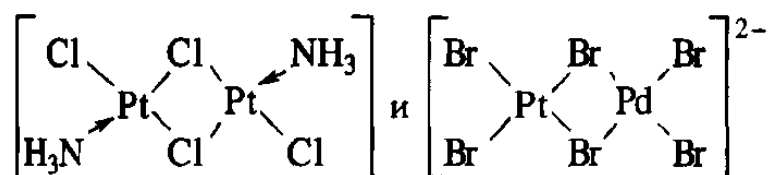


Лиганд $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (глицинат-ион) относят к категории бидентатных лигандов, образующих две химические связи с комплексообразователем – через атом кислорода карбоксильной группы и через атом азота аминогруппы

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

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

Атомы комплексообразователя могут быть связаны между собой с помощью мостиковых лигандов, функции которых выполняют ионы OH^- , Cl^- , NH_2^- , O_2^{2-} , SO_4^{2-} и некоторые другие. Так, в комплексном соединении $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ и $[\text{Pt}_2\text{Br}_4]$ мостиковыми служат монодентатные хлорид- и бромид-ионы.



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

Устойчивость комплексных соединений в растворе

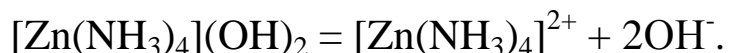
В растворах комплексных соединений могут происходить разнообразные сложные превращения, определяемые природой как самого комплексного соединения, так и растворителя. Это, во-первых, диссоциация на комплексные и внешнесферные ионы, во-вторых, диссоциация комплексного иона или нейтрального комплекса, сопровождаемая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

Комплексные соединения можно условно разделить на две большие группы: электролиты и неэлектролиты. К неэлектролитам относят, прежде всего, внутрикомплексные соединения (или хелаты), затем – карбонилы металлов и π -комплексы и некоторые другие. Растворимые комплексные соединения, не имеющие внешней сферы, ведут себя в растворах как слабые электролиты.

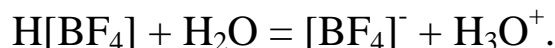
Комплексные соединения, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются диссоциации на комплексный ион и ионы внешней сферы. Они ведут себя в разбавленных растворах как сильные электролиты: диссоциация протекает моментально и практически нацело. Например,



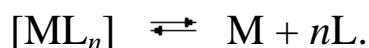
Если во внешней сфере комплексного соединения находятся гидроксид-ионы, то это соединение – сильное основание. Например,



Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода в водном растворе нацело подвергаются протолизу. Они являются сильными кислотами:



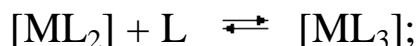
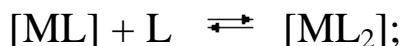
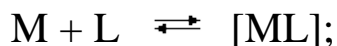
Однако на отщеплении внешнесферных ионов процесс электролитической диссоциации не заканчивается. Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются обратимой электролитической диссоциации, уже как слабые электролиты, по схеме:



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

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

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

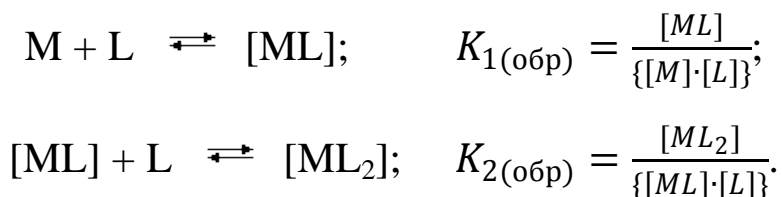


.....



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

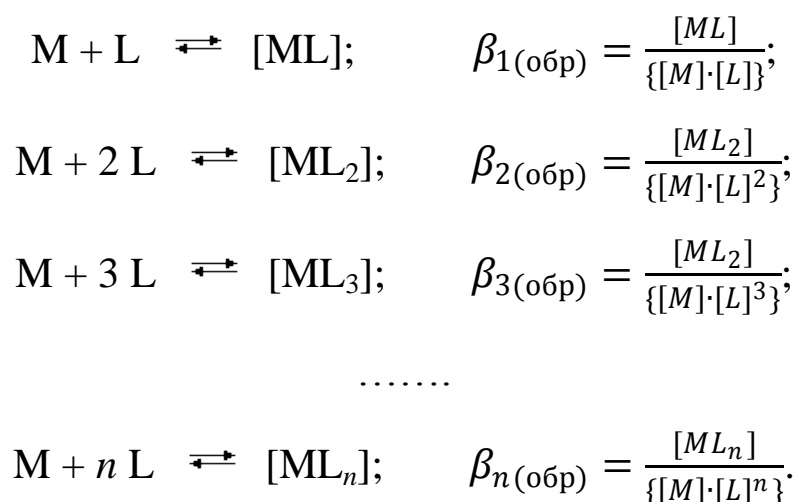
Состояние равновесия реакций комплексообразования можно охарактеризовать **ступенчатой константой образования** $K_{i(\text{обр})}$ комплекса, а именно:



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

$$[ML_{(n-1)}] + L \rightleftharpoons [ML_n]; \quad K_{n(\text{обр})} = \frac{[ML_n]}{\{[ML_{n-1}] \cdot [L]\}}^{18}.$$

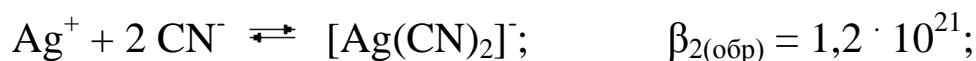
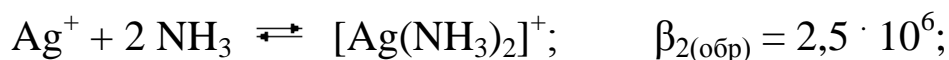
Существует и другой способ описания равновесия при комплексообразовании – с помощью полных (или суммарных) констант образования данного комплекса $\beta_{i(\text{обр})}$:



Полная константа образования комплекса $\beta_{n(\text{обр})}$ характеризует устойчивость комплексного соединения: чем больше ее значение, тем

¹⁸Индекс n у константы образования комплекса равен координационному числу центрального атома.

более устойчив комплекс данного состава. Например, сравнивая константы образования катиона диамминсеребра (I) и дицианоаргентат (I)-иона:



сделаем очевидный вывод о значительно большей прочности второго комплекса – аниона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Величина $\beta_{n(\text{обр})}$ связана со ступенчатыми константами образования $K_{i(\text{обр})}$ соотношением:

$$\beta_{n(\text{обр})} = K_{1(\text{обр})} \cdot K_{2(\text{обр})} \cdot K_{3(\text{обр})} \cdot \dots \cdot K_{n(\text{обр})}.$$

Если вместо равновесия в реакциях образования комплексов рассматривать обратный процесс – реакции диссоциации комплексов, то соответствующие константы будут носить название ступенчатых констант нестойкости комплексов:



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

$$\beta_{n(\text{обр})} = 1/\beta_{n(\text{нест})}; \quad K_{n(\text{обр})} = 1/K_{n(\text{нест})},$$

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

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Что такое дентатность лиганда?
3. Как координационное число комплексообразователя связано с его зарядом?
4. Как химическую связь между лигандами и комплексообразователем объясняет метод валентных связей?
5. Как химическую связь между лигандами и комплексообразователем объясняет теория кристаллического поля?
6. Какое явление называется «изомерия»? Назовите типы изомерии комплексных соединений, приведите примеры.
7. Как связаны общие и ступенчатые константы образования комплексных соединений?
8. Как связаны между собой константы образования и константы нестойкости комплексных соединений?
9. Какие комплексные соединения называются аквакомплексы? Приведите примеры.
10. Какие комплексные соединения называются гидроксокомплексы? Приведите примеры.
11. Какие комплексные соединения называются аммиакаты? Приведите примеры.
12. Какие комплексные соединения называются ацидокомплексы? Приведите примеры.
13. Какие комплексные соединения называются карбонильные комплексы, π -комплексы, хелаты? Приведите примеры.