

**Міністерство освіти і науки України**

**ХАРКІВСЬКИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ  
УНІВЕРСИТЕТ**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ  
ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ  
З ДИСЦИПЛІНИ « ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ »  
ДО ЗМІСТОВОГО МОДУЛЯ «ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН ТА  
ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА»  
РОЗДІЛ «КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ»**

Затверджено методичною  
радою університету,  
протокол №\_\_ від\_\_\_\_\_

Харків – 2015

**Укладачі:** Л.М. Єгорова  
Е.Б. Хоботова

Кафедра хімії

## ВСТУП

Методичні вказівки призначені для самостійного вивчення теми «Комплексні сполуки» в рамках курсу «Хімія з основами біогеохімії». В них даються основні поняття про склад, класифікацію, номенклатуру, будову, отримання і хімічні властивості комплексних сполук.

Методичні вказівки можуть бути використані студентами першого курсу з напрямку підготовки 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» стаціонарної та заочної форм навчання.

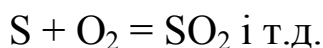
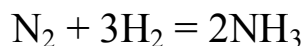
Склад багатьох хімічної сполук пояснюється з позицій теорії валентності, наприклад:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$  і т.д. Такі сполуки можна назвати простими або сполуками нижчого порядку. Проте утворення інших сполук, а їх більшість, неможливо зрозуміти виходячи з уявлень про валентність. Вони як би складені з двох або декількох простих сполук. Їх називають сполуками вищого порядку або комплексними, координаційними сполуками. Приклади координаційних сполук:  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Хімія комплексних сполук — складова частина неорганічної хімії. Але ж чіткої межі між комплексними та простими речовинами немає.

Всі складні речовини можна підрозділити на дві великі групи:

- а) сполуки першого порядку або бінарні;
- б) сполуки вищого порядку або молекулярні.

До першої групи відносяться складні речовини, які можна отримати з простих речовин. Наприклад:



До другої групи відносяться складні речовини, які утворюються при сполученні складних речовин.

Наприклад, оксид кальцію може приєднувати до себе воду,

утворюється нова хімічна речовина. Якщо будова цієї речовини невідома, його формулу можна записати у вигляді  $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Крапка між формулами позначає не множення, а приєднання. Так записуються, зокрема, формули багатьох мінералів.

Проте така формула мало що говорить про хімічні властивості сполуки. Тому, для того, щоб чітко позначити клас неорганічних речовин (в даному випадку – основа) і, отже, його хімічні властивості, формулу пишуть у вигляді  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Аналогічно:

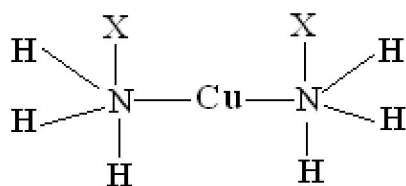


До таких сполук відносяться і комплексні сполуки. У шкільному курсі хімії вони зустрічалися в тих розділах, де мова йшла, наприклад, про взаємодію амфотерного гідроксиду з лугом:

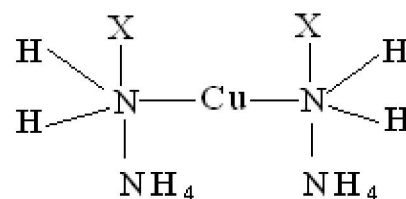


Розподіл усіх неорганічних речовин на сполуки першого та вищого порядку, введене А. Вернером, досить формальний, так як ряд сполук неможна віднести до комплексних. В той же час деякі із комплексних сполук існують тільки в твердому стані або у розплаві, в розчині вони повністю розпадаються.

Першими, найбільш детально вивченими комплексними сполуками були аміакати кобальту та міді. На прикладі їх створювалися теорії будови комплексних сполук. Перші спроби пояснення їх будови були зроблені Т. Гремом і К. Гофманом. Було представлено структурні формули багатьох аміакатів. Наприклад, речовини складу  $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  і  $\text{CuX}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  відображалися формулами:



та



Але ж ця теорія не могла пояснити будову деяких більш складних сполук, а саме відомих на той час аміакатів кобальту. Більшим попитом користувалася теорія радикалів, що могла пояснити будову простіших сполук, але так же як і структурні формули К. Гофмана не могла пояснити будову комплексних сполук.

На зміну цим теоріям прийшла теорія Бломстранда–Иєргенсена. Вони вважали, що утворення комплексних сполук відбувається шляхом занурення різних груп, у тому числі і аміаку між аніоном і катіоном солі. При цьому валентність металу не змінюється. С.Иєргенсен припустив, що при утворенні хімічних зв'язків утворюються ланцюги і в цьому відношенні комплексні сполуки в певній мірі нагадають органічні. Але подальше накопичення експериментального матеріалу показало неспроможність теорії Бломстранда–Иєргенсена. Основні недоліки цієї теорії :

1. Теоретично неможливо пояснити незмінність валентності центрального атому і наявність ланцюгоподібного сполучення молекул аміаку і інших груп. Також нез'ясованим залишалося питання, чому деякі елементи мали аномально високі валентності.
2. Теорія не змогла пояснити явище ізомерії.
3. Неможливо було пояснити відсутність у сполук типу  $\text{CoX}_3\text{NH}_3$  іоногено пов'язаних кислотних залишків.

Основоположником теорії комплексних сполук можна вважати німецького вченого Альфреда Вернера, що опублікував у 1893 році свою роботу «Про координаційну теорію комплексних сполук».

Великий внесок у розвиток учення про комплексні сполуки зроблений російським і радянськими вченими – Л.Чугаєвим, А.Грінбергом, Н. Курнаковим, К. Яцимірським і ін.

Згідно сучасним уявленням, для комплексних сполук характерно, по-перше, певна будова, по-других, специфічно

протікаючий процес дисоціації.

Теорія А. Вернера не відразу була визнана хіміками, оскільки суперечила поглядам на валентність. Однак А. Вернер разом із співробітниками провів низку блискучих експериментів, якими повністю довів справедливість своєї теорії. Остання ґрунтувалась на фізико - хімічних властивостях комплексних сполук і вивченні їхніх ізомерних форм. Увесь подальший розвиток хімії підтвердив справедливість координаційної теорії, а праці А. Вернера стали відправною точкою для розвитку багатьох розділів хімії.

# 1 БУДОВА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Будову комплексних сполук розглянемо на прикладі речовини  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ . Схематично будову цієї речовини показано на рис.1.1:

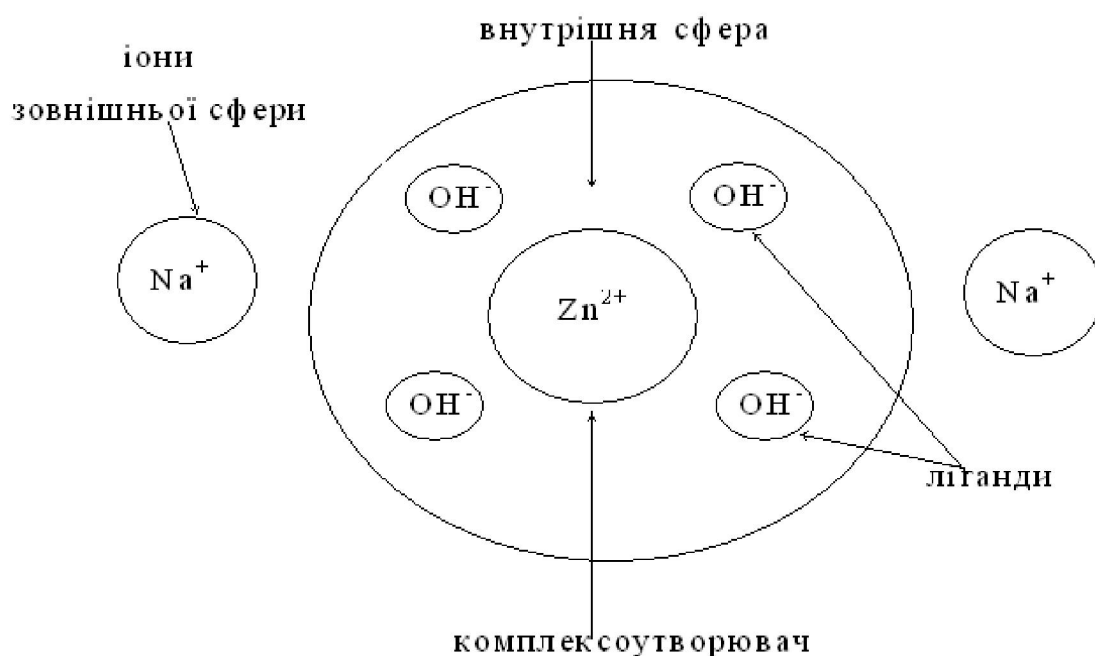


Рисунок 1.1–Будова комплексної сполуки

В центрі комплексної сполуки знаходиться **комплексоутворювач**. В даному випадку це іон  $\text{Zn}^{2+}$ . У формулі комплексної сполуки комплексоутворювач записують одразу ж після першої квадратної скобки. До комплексоутворювача міцно приєднуються частинки з протилежним знаком заряду. Вони називаються **лігандами**. У розглянутій сполуці це іони  $\text{OH}^-$ . Число лігандів називається **координаційним числом**. У нашому випадку координаційне число рівне 4. Комплексоутворювач разом з лігандами утворює **внутрішню сферу** комплексної сполуки або **комплексний іон**. Внутрішня сфера в хімічній формулі виділяється квадратними скобками. Як правило, позитивний заряд комплексоутворювача і негативні заряди лігандів не врівноважують один одного. Тому частинка має заряд (чому і називається комплексним іоном). Заряд комплексного іона можна розрахувати як суму зарядів усіх часток, що входять до нього. У нашому випадку заряд іону дорівнює -2:

$+2(\text{заряд іону цинку}) + 4(-1)(\text{заряд гідроксо-груп}) = -2$ , тобто  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

Заряд комплексного іона компенсується протилежним зарядом приєднаних до нього *іонів зовнішньої сфери*. У розглянутій сполуці це іони  $\text{Na}^+$ . Число іонів зовнішньої сфери визначається їх зарядом і зарядом комплексного іона. У нашому випадку комплексний іон має заряд 2-, іон натрію 1+. Тому формула має вид  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .

Формула комплексної сполуки, записана таким чином називається *координаційною формулою* (рис.1.2):



Рисунок 1.2– Координаційна формула комплексної сполуки

При написанні реакцій комплексоутворення виникає необхідність визначити, яка саме частинка буде комплексоутворювачем, а які лігандами та координаційне число. Розглянемо ці питання.

**Комплексоутворювач:** частіше всього комплексоутворювачем є позитивно заряджені іони *d-елементів*.

**Ліганди:** оскільки комплексоутворювач має позитивний заряд, то лігандами звичайно бувають негативно заряджені іони(аніони). Крім того, ними можуть бути деякі нейтральні (не мають заряду) полярні молекули. Найчастіше нейтральними лігандами є молекули води ( $\text{H}_2\text{O}$ ) і аміаку( $\text{NH}_3$ ).

**Координаційне число:** величина координаційного числа залежить від розміру і заряду комплексоутворювача і лігандів. Чим більше розмір комплексоутворювача і чим менше розмір лігандів, тим більше координаційне число, і навпаки. Координаційні числа



найбільш відомих комплексоутворювачів наведено у таблиці 1.1:

Таблиця 1.1–Координаційні числа

Комплексоутворювач	Координаційне число
Ag <sup>+</sup>	2
Cu <sup>+</sup>	2
Au <sup>+</sup>	2
Cu <sup>2+</sup>	4
Cd <sup>2+</sup>	4
Cr <sup>3+</sup>	6
Co <sup>2+</sup>	4
Co <sup>3+</sup>	6
Fe <sup>2+</sup>	4
Fe <sup>3+</sup>	6
Ni <sup>2+</sup>	4
Zn <sup>2+</sup>	4
Hg <sup>2+</sup>	4
Pt <sup>2+</sup>	4
Pd <sup>2+</sup>	4
Rh <sup>3+</sup>	6
Pt <sup>4+</sup>	6

Якщо значення координаційного числа не відоме, в першому наближенні можна прийняти його рівним подвоєному заряду комплексоутворювача, тобто

$$KЧ = 2Z$$

де  $Z$  – заряд комплексоутворювача.

Отже розглянемо основні положення теорії координаційних сполук.

## 1.1 Основні положення теорії А.Вернера

1. Центром будь-якої координаційної сполуки є центральний атом або комплексоутворювач. Звичайно як центральний атом виступає позитивний іон металу, частіше всього, перехідного металу.

2. Частинки, безпосередньо пов'язані з центральним атомом, називаються лігандами. Лігандами звичайно є аніони або нейтральні молекули.
3. Центральний атом може утворювати з лігандами певне число хімічних зв'язків. Воно називається координаційним числом (к.ч).
4. Число зв'язків, які даний ліганд може утворювати з центральним атомом, називається його координаційною ємністю або дентантністю. Існують ліганди монодентатні ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  та ін.), бідентатні ( $\text{NH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), тридентатні ( $\text{NH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$ ) і т.д.
5. Центральний атом разом зі всіма лігандами утворюють внутрішню координаційну сферу. Слід мати на увазі, що при формуванні внутрішньої сфери координаційне число центрального атома насичується, перш за все, за рахунок нейтральних лігандів, а якщо їх не вистачає, вакансії, що залишилися заповнюються аніонами. При складанні координаційних формул частинки, що входять до складу внутрішньої сфери, прийнято брати в квадратної дужки.

Розглянемо комплексні сполуки, формули яких були наведені вище:

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  .                      Центральний атом – іон  $\text{Co}^{3+}$ .  
Координаційне число дорівнює 6.  
Внутрішня сфера  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$

$\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ .                      Центральний атом – іон  $\text{Ag}^+$ .  
Координаційне число дорівнює 2.  
Внутрішня сфера  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$

$\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$                       Центральний атом – іон  $\text{Fe}^{3+}$ .  
Координаційне число дорівнює 6. Комплекс

не містить нейтральних молекул (у водному розчині  $\text{KCN}$  повністю розпадається на іони  $\text{K}^+$  та  $\text{CN}^-$ ). Отже, усі шість лігандів у цій сполуці – аніони  $\text{CN}^-$ . Внутрішня сфера  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

6. Заряд внутрішньої сфери рівний алгебраїчній сумі ступеня окиснення центрального атома і зарядів усіх лігандів.

7. У тих випадках, коли заряд внутрішньої сфери не рівний нулю, в сполучі є зовнішня координаційна сфера, заряд якої нейтралізує заряд внутрішньої сфери.

## 2 КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

### 2.1 Класифікація комплексних сполук

Численні комплексні сполуки можуть бути класифіковані за різною ознакою.

#### *I. Залежно від заряду внутрішньої сфери :*

а) Сполуки, в яких заряд внутрішньої сфери позитивний називають комплексними катіонами.

б) Якщо заряд внутрішньої сфери негативний, сполуки називаються комплексними аніонами.

в) У тих випадках, коли внутрішня сфера нейтральна, ми маємо справу з комплексами-неелектролітами.

*II. Залежно від природи лігандів* можна виділити наступні найбільш види комплексних сполук, що часто зустрічаються:

**1. Аквакомплекси.** Лігандами в цих сполуках є молекули води ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Наприклад,  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

**2. Амміакатні комплекси.** Лігандами в цьому випадку служать молекули аміаку ( $\text{NH}_3$ ). Наприклад,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ .

**3. Гідроксокомплекси.** Роль лігандів грають гідроксильні іони ( $\text{OH}^-$ ). Наприклад,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ .

**4. Ацидокомплекси.** Ліганди – кислотні залишки. Наприклад  $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$  або  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Іони  $\text{F}^-$  - кислотні залишки фторидної кислоти ( $\text{HF}$ ), іони  $\text{CN}^-$  - кислотні залишки ціановодневої кислоти ( $\text{HCN}$ ).

**5. Змішані комплекси.** Ліганди – різні частинки. Наприклад  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ .

### 2.2 Номенклатура комплексних сполук

Назву комплексній сполуці дають за переліченими нижче правилами.

1. У комплексних сполуках першим називають катіон, а потім аніон.

2. У комплексних сполуках ліганди називають перед комплексоутворювачем. Перелік лігандів ведуть в алфавітному порядку.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]$  – діамінбромохлороплатина (II)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  – акватетраамінхлорокобальт (III) хлорид

Назви деяких найпоширеніших лігандів:  $\text{NO}_2^-$  - нітро;  $\text{CO}$  – карбоніл;  $\text{CNS}^-$  - тіоціано

3. До назв аніонних лігандів додають закінчення –о, а нейтральні ліганди називають так само, як і молекули.

4. Число лігандів кожного виду (якщо їх число перевищує одиницю) вказують грецькими префіксами: ди- (2), три- (3), тетра- (4), пента- (5), гекса- (6).

Якщо ж такий самий префікс є у назві ліганду (діетилентриамін, етилендіамін), то назви лігандів беруть у дужки а перед ними ставлять префікси іншого типу: біс - (2), тріс-(3), тетракіс- (4), пентакіс- (5), гексакіс- (6). Наприклад:  $[\text{Cr}(\text{En})_3]\text{Cl}_3$  тріс(етилендіамін)хром (III) хлорид.

5. У назву комплексного аніону має входити суфікс –ат. Комплексоутворювач, що входить до складу катіону чи нейтральної молекули не має закінчення.

6. Ступінь окиснення комплексоутворювача вказують у дужках римською цифрою відразу за назвою комплексоутворювача.

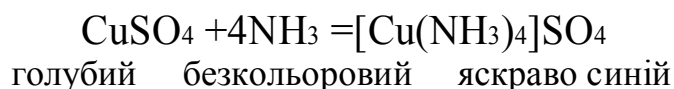
Наприклад,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}_3\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$ –триаквааміндибромохром (III) нітрат.

### 3 УТВОРЕННЯ І ДИСОЦІАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Про протікання реакції комплексоутворення можуть свідчити наступні спостережувані явища.

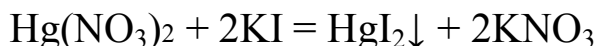
#### ***Зміна кольору розчину.***

При додаванні до блідо-голубого розчину сульфату міді надлишку безбарвного розчину аміаку утворюється розчин з яскраво-синім забарвленням. Це говорить про те, що відбулося не просто змішування двох розчинів, а утворилася нова речовина. Цей хімічний процес виражається рівнянням реакції:

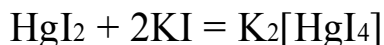


#### ***Розчинення осадів, що утворюються:***

Якщо до розчину меркурію (II) нітрату по краплях додавати калію йодид, то утворюється осад меркурію йодиду червоно-кирпичного кольору:

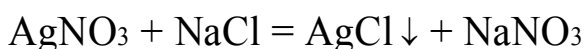


При додаванні надлишку калію йодиду осад, що утворився спочатку розчиняється за рахунок утворення комплексного сполуки Меркурія:

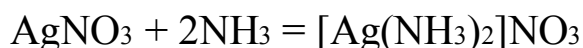


#### ***«Зникнення» іонів з розчину:***

При додаванні до будь-якого розчину, що містить іони  $\text{Ag}^+$ , будь-якого розчину, що містить іони хлору  $\text{Cl}^-$ , утворюється білий сирнистий осад хлориду срібла  $\text{AgCl}$ . Ця реакція є **якісною реакцією** на іони срібла:

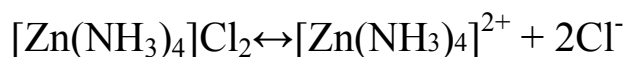


Проте, якщо до розчину нітрату срібла спочатку додати надлишок розчину аміаку, то при подальшому додаванні розчину натрію хлориду осад не утворюється. Якісна реакція на іони срібла не протікає. Іони срібла «зникають» з розчину. Це пов'язано з протіканням реакції комплексоутворення, в якій утворюється аміакатний комплекс – діаміно срібла нітрат:

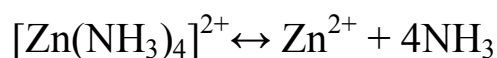


При цьому іони срібла не зникають безслідно, а перетворюються в комплексний іон, для якого реакція з хлорид-іоном не характерна.

**Дисоціація комплексних сполук:** Всі розчинні комплексні сполуки – сильні електроліти, повністю диссоціюють в розчинах на комплексний іон і іони зовнішньої сфери. Це так звана первинна дисоціація. Наприклад:



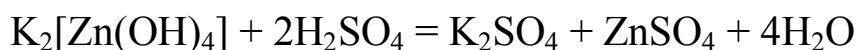
Комплексні сполуки частково підлягають і вторинній дисоціації (дисоціація по другому ступеню). При цьому відбувається дисоціація комплексного іона на іони комплексоутворювача і лігандов. Наприклад:



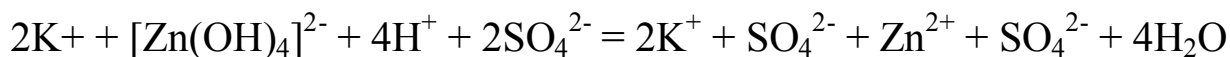
Проте слід мати на увазі, що в комплексних сполуках другий ступінь дисоціації протікає в дуже незначній мірі. Рівновага в цьому процесі сильно зміщена вліво. Таким чином, в розчинах сполук присутні в помітних кількостях тільки іони зовнішньої сфери і іони. Відповідно саме ці іони і можуть бути виявлені якісними реакціями.

При записі хімічних реакцій в іоно-молекулярній формі розчинні комплексні сполуки записують у вигляді іонів зовнішньої сфери і комплексних іонів. Комплексний іон на складові частини при цьому не розділяється. Подивимося, як в цьому випадку слід записати реакцію взаємодії калію тетрагідроксоцинкату з сульфурною кислотою:

- рівняння реакції в молекулярній формі:



- повне іоно-молекулярне рівняння:



- скорочене іоно-молекулярне рівняння:



Міцність комплексного іона характеризується **константою нестійкості** ( $K_n$ ), яка по суті є константою дисоціації комплексного іона (другому ступеню дисоціації комплексної сполуки). Наприклад, для комплексних іонів  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  і  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$  відповідно до записаних рівнянь другого ступеня дисоціації, константа нестійкості має вигляд:

$$K_n = \frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[[Zn(NH_3)_4]^{2+}]}$$

Окрім константи нестійкої може використовуватися зворотна величина, яка називається **константою стійкості** ( $K_c$ ).

Чим більше величина  $K_n$ , тим менш міцний комплексний іон. Так, при порівнянні констант нестійкої двіох комплексних сполук, відповідно рівних  $K_n(1) = 5 \cdot 10^{-8}$  і  $K_n(2) = 7 \cdot 10^{-5}$  можна відразу сказати, що перша з речовин значно міцніше другої. Значення констант нестійкої приводяться в довідковій літературі.



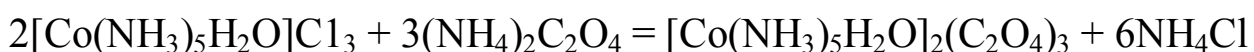
## 4 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Хімічні властивості комплексних сполук залежать від природи комплексоутворювача, лігандів і дещо меншою мірою — від природи іонів, розміщених у зовнішній координаційній сфері. Як і для інших речовин, для комплексних сполук характерні найрізноманітніші перетворення, однак найтипівішими є такі групи реакцій:

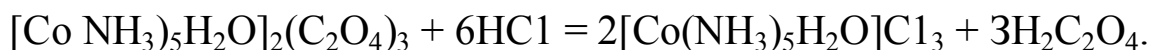
- 1) реакції обміну іонів зовнішньої сфери;
- 2) реакції обміну, приєднання або відщеплення лігандів;
- 3) реакції відновлення або окиснення комплексоутворювача;
- 4) реакції перетворення координованих молекул або іонів;
- 5) ізомеризація комплексних сполук.

Розглянемо приклади перелічених реакцій та їх застосування в хімії.

**Реакції обміну іонів зовнішньої сфери** застосовують як під час добування комплексних сполук, такі в хімічному аналізі. У разі нагрівання водного розчину  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  утворюється суміш сполук, у тому числі й  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ . Виділити останню сполуку із суміші в чистому вигляді важко, тому суміш піддають дії солі щавлевої кислоти  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , внаслідок чого іони  $\text{Cl}^-$  зовнішньої сфери обмінюються на іони  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$



Малорозчинна комплексна сполука, що утворилася, легко відокремлюється від домішок. Реакціями обміну у із сильними кислотами добувають інші аквапентамінові комплексні сполуки  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$  (де X — однозарядні аніони), наприклад:



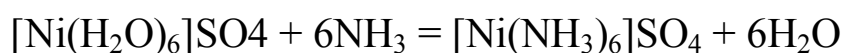
Для виявлення в розчинах іонів  $\text{K}^+$  використовують розчин комплексної сполуки  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , яка вступає в реакцію обміну із солями калію з утворенням осаду жовтого кольору:



Комплексні сполуки  $K_3[Fe(CN)_6]$  і  $K_4[Fe(CN)_6]$  легко обмінюють іони  $K^+$  зовнішньої сфери на іони d- елементів, внаслідок чого утворюються мало розчинні сполуки. Такі реакції використовують, зокрема, для виявлення в розчинах іонів  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ .

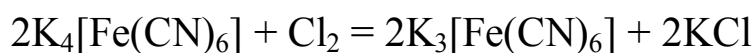
**Реакції обміну лігандів.** Реакції добування комплексних сполук у розчинах із звичайних солей є реакціями обміну координованих молекул розчинника на інші ліганди.

Розглянемо реакцію добування аміакату нікелю під дією аміаку на водний розчин нікелю сульфату  $NiSO_4$ . У разі розчинення  $NiSO_4$  у воді іон  $Ni^{2+}$  координує молекули води й утворює аквакомплекс  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . Під дією аміаку молекули води у внутрішній координаційній сфері обмінюються на молекули аміаку:

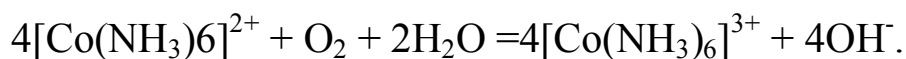


Ця реакція відбувається в кілька стадій, послідовно утворюються комплексні сполуки  $[Ni(NH_3)(H_2O)_5]SO_4$ ,  $[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]SO_4$  і т.д. до  $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ .

**Реакції відновлення та окиснення комплексоутворювача** можуть відбуватися і без зміни оточення лігандів. Такою реакцією є добування калію гексаціаноферрата (III):



або багатьох комплексних сполук кобальту (III):



Цю реакцію проводять у розчині, який містить іони  $NH_4^+$  для зв'язування іонів  $OH^-$ .

**Приклад завдання:** Напишіть в молекулярній та іоно-молекулярній формі реакцію, що дозволяє одержати  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ .

**Рішення:**

Визначимо складові частини одержуваної комплексної сполуки.

Усередині квадратних дужок знаходяться комплексоутворювач –

іон міді ( $\text{Cu}^{2+}$ ) і ліганди молекули аміаку ( $\text{NH}_3$ ). Зверніть увагу на те, що частинки  $\text{NH}_3$  заряду не мають. За квадратними

дужками знаходяться іони зовнішньої сфери. У даній сполуці це іони  $\text{SO}_4^{2-}$ .

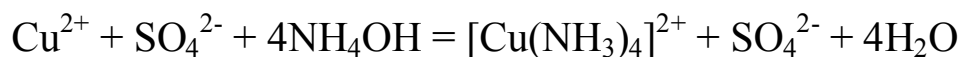
Таким чином, комплексоутворювач –  $\text{Cu}^{2+}$ , ліганди –  $\text{NH}_3^0$ , іони зовнішньої сфери –  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Оскільки лігандами є молекули аміаку, ми маємо справу з аміакатним комплексом. Аміакатні комплекси звичайно одержують при взаємодії різних сполук, що містять комплексоутворювач, з розчином гідроксиду амонію ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Іони зовнішньої сфери в початковій сполуці повинні бути з'єднані або з комплексоутворювачем, або з лігандами. Очевидно що в даному випадку негативні іони  $\text{SO}_4^{2-}$  можна з'єднати з позитивно зарядженими іонами міді  $\text{Cu}^{2+}$ . Значить, в реакції комплексоутворення беруть участь сульфат міді ( $\text{CuSO}_4$ ) і амонію гідроксиду ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

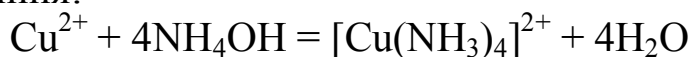
Таким чином, реакція комплексоутворення в молекулярній формі має вигляд:



При написанні реакції в іонно-молекулярній формі слід пам'ятати, що гідроксид амонію ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) і вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ) є слабкими електролітами і записуються у вигляді молекул. Тоді повне іонно-молекулярне рівняння має вигляд:



Після скорочення іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  одержимо скорочене іонно-молекулярне рівняння:





титрування, коли усі іони металу будуть пов'язані з трилоном-Б у міцний комплекс, настає зміна забарвлення.

Комплекси застосовуються також і для визначення аніонів, що дають нерозчинні осадки з іонами металів. З цією метою у осаді комплексометрично визначають кількість металів, що дозволяє розрахувати кількість пов'язаного з ним аніону.

2. Комплексні сполуки застосовують при одержанні гальванічних покриттів. Особливо часто для отримання гальванічних покриттів застосовуються ціанідні електроліти, що містять у розчині поряд з ціанідами лужних металів такі комплексні солі:

- $K_2[Cu(CN)_3]$
- $Na_2[Zn(CN)_4]$
- $K[Au(CN)_4]$

Оскільки ціанідні електроліти отруйні, то їх замінюють. Наприклад для оміднення застосовують етаноламіновий електроліт, що містить комплексні іони  $[Cu(H_2NCH_2CH_2OH)_4]^{2+}$ .

3. Велике значення має комплексоутворення при захисті металів від корозії. Наявність в розчині речовин, що дають з продуктами корозії розчинні або нерозчинні речовини, надає вплив на корозійний процес, прискорюючи або уповільнюючи його.

Утворення стійких і нерозчинних комплексних речовин, що володіють високою адгезією до металу, різко уповільнюють корозійний процес. Наприклад, досить сильно уповільнює корозію сталі суміш уротропіна і калію йодида. Захисна дія пов'язана з утворенням нерозчинної в кислотах комплексної сполуки.

## ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Назвіть комплексну сполуку  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :

- а) купрум (II) гексаціаноферат (II);
- б) дикупрум (II) гексаціаноферат (III);
- в) ферум (III) гексаціанокупрум (II);
- г) дикупрум (II) ферумгексаціанід;
- д) ферум (II) гексаціанокупрум (II).

2. Назвіть комплексну сполуку  $\text{Na}_2[\text{MnF}_6]$ :

- а) динатрій мангангексафлуорид;
- б) натрій гексафлуоридоманган (II);
- в) натрій гексафлуороманганат (II);
- г) динатрій гексафлуороманганат (II);
- д) натрій гексафлуороманган (II).

3. Назвіть комплексну сполуку  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ :

- а) платина (IV) діаміндихлорид;
- б) дихлородіамінплатина (IV);
- в) платина (II) діаміндихлорид;
- г) дихлородіамінплатина (II);
- д) дихлородіамінплатинат.

4. Назвіть комплексну сполуку  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2]$ :

- а) кобальт (II) триамінхлоронітрат;
- б) динітратохлоридотриамінкобальт (II);

5. Комплексоутворювачем у комплексній сполуці  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  виступає:

- а)  $\text{Co}^{2+}$    б)  $\text{Co}^{3+}$    в)  $\text{NH}_3$    г)  $\text{NO}_2$    д)  $\text{Na}^+$

6. Комплексоутворювачем у комплексній сполуці  $[\text{CrSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$  виступає:

- а)  $\text{Cr}^{3+}$    б)  $\text{SO}_4^{2-}$    в)  $\text{H}_2\text{O}$    г)  $\text{Cl}^-$    д)  $\text{Cr}^{2+}$

## ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Глинка Н. Л. Общая химия. – Л.: Хімія, 1981. – 704 с.
2. Лучинський Г. П. Курс химии – М.: Высшая школа, 1985.- 415 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001.– 743 с.
4. Самостійна робота студентів при вивченні хімії: навч. посіб. / Ю.В. Ліцман, Л.І.Марченко, С.Ю. Лебедев/ – Суми: Сумський державний університет, 2011. – 349 с.