

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Л.І.Марченко

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**  
НА ТЕМУ  
**“КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ”**  
з курсу “Хімія ” для студентів усіх спеціальностей  
інженерного факультету денної форми навчання

ЗАТВЕРДЖЕНО  
редакційно-видавничою  
радою університету.  
Протокол №2 від 09.04.2003р.

Суми Вид-во СумДУ 2003

## 1 ВСТУП

Комплексні сполуки складають найбільш поширену і неоднорідну групу хімічних речовин. До них належить значна кількість мінералів і природних металоорганічних сполук (хлорофіл, гемоглобін, вітамін В<sub>12</sub> тощо), а також багато штучно синтезованих речовин, що набули важливого значення у прикладній хімії, хімічній технології та майже в усіх без винятку галузях господарства.

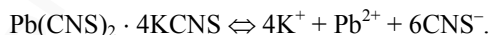
Завдяки безлічі комплексних сполук та різноманітності притаманних для них властивостей, не вдається сформулювати однозначного остаточного визначення, що охоплювало б усі різновиди цього класу речовин. Однак інженер у практичній діяльності найчастіше має справу зі сполуками, для яких справедливою вважається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

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

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



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



## 2 КООРДИНАЦІЙНА ТЕОРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

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

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

Вернер підкреслив, що дія побічної валентності викликає зміцнення зв'язків між атомами. Наприклад, сполука  $PbCl_4$  є надзвичайно нестійкою, а комплексна сполука  $K_2[PbCl_6]$ , що утворилась за рахунок побічної валентності свинцю (+2), – досить міцна. Отже, у комплексних сполуках спостерігається стабілізація як вищих, так і нижчих валентних форм елемента.

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

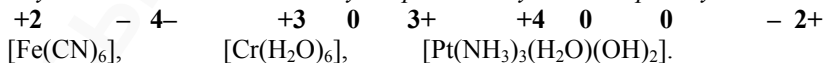
**1** У молекулі комплексної сполуки атом (іон), який за рахунок головної та побічної валентностей координує навколо себе певну кількість нейтральних молекул чи протилежно заряджених іонів, називається **центральним атомом**, або **комплексоутворювачем**.

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

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

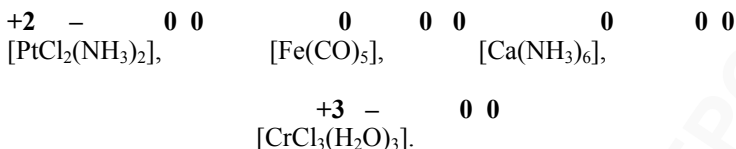
**3** *Комплексоутворювач разом із лігандами складає внутрішню сферу комплексної сполуки, або просто **комплекс**, який при написанні координаційної формули береться у квадратні дужки, щоб підкреслити монолітність внутрішньої сфери:  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $Na[BF_4]$ .*

**Заряд внутрішньої сфери визначається алгеб- раїчною сумою ступеня окиснення комплексоутворювача і сумісних зарядів усіх лігандів:**



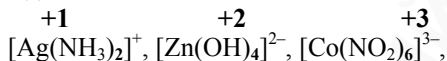
**4** Якщо ступінь окиснення комплексоутворювача за абсолютною величиною не дорівнює сумі зарядів усіх лігандів, то комплексна сполука містить **зовнішню сферу**, яку записують поза квадратними дужками:  $[Ag(CN)_2]Cl$ ,

$K[Ag(NH_3)_2]$ . Однак існують і нейтральні комплекси, позбавлені зовнішньої сфери, їх іноді називають комплексними неелектролітами:



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

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



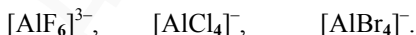
однак ця залежність не є сувоюю.

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

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



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



- **Природа зовнішньої сфери.** Наприклад, у комплексній сполуці  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  мідь(+2) має к.ч. 4, але якщо змінити іон  $SO_4^{2-}$  на більш громіздку зовнішню сферу, то координаційне число може збільшитися:  $[Cu(NH_3)_6]_3(PO_4)_2$ .

- **Властивості розчинника,** в якому утворюється комплексна сполука. Так, у полярному розчиннику – воді – найлегше виникають комплекси  $[Co(CNS)_1]^+$  і  $[Co(CNS)_2]$ , а у малополярному – ацетоні – при тих самих умовах –  $[Co(CNS)_3]^-$  і  $[Co(CNS)_4]^{2-}$ .

- **Концентрація реагуючих компонентів.** При збільшенні концентрації помітно виявляється тенденція до утворення більш складніших комплексів. Наприклад, у розведених розчинах вдається

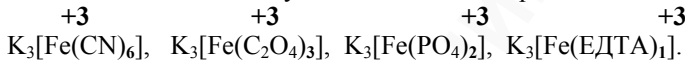
ідентифікувати існування лише  $[\text{Fe}(\text{CNS})_1]^{2+}$ , у той час як із зростанням концентрацій реагуючих речовин утворюються складніші комплекси: від  $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$  аж до  $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ .

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

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

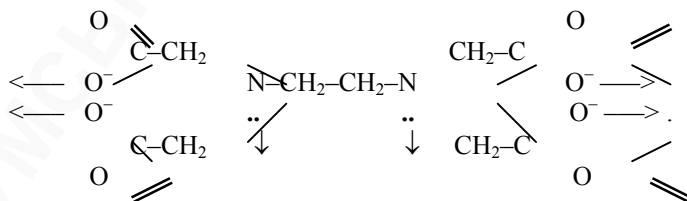
Як правило, певний ліганд виявляє постійну координаційну ємність, але для багатозарядних лігандів вона може набувати змінних величин. Наприклад, у сполуці  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Cl}$  аніон  $\text{SO}_4^{2-}$  займає два координаційних місця, а у  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\text{Cl}$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

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



За координаційною ємністю розрізняють такі ліганди.

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



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

## 3 КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

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

**1 За знаком заряду** розрізняють такі комплексні сполуки:

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

**2 Залежно від природи лігандів** розрізняють:

- *аквакомплекси*, що містять у внутрішній сфері молекули води, наприклад:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ;
- *аміакати*, в яких лігандами є молекули аміаку:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ;
- *карбоніли*, що мають за ліганди молекули оксиду вуглецю (II):  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ;
- *гідроксокомплекси*:  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ;
- *ацидокомплекси*, в яких лігандами є аніони різних кислот, у тому числі оксалатні ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), галогенідні ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), ціанідні ( $\text{CN}^-$ ), сульфатні ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), тіосульфатні ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), нітратні ( $\text{NO}_3^-$ ), нітридні ( $\text{NO}_2^-$ ) тощо;
- *змішані комплекси*, у внутрішній сфері яких містяться ліганди різної природи:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ .

**3 За кількістю ядер комплекси** бувають:

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

Прикладом двоядерного комплексу може бути сполука  $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ , в якій два комплексоутворювачі ( $\text{Cr}^{3+}$ ) сполучаються через групу  $\text{OH}$ . Така зв'язувальна група називається **містковою**. За місткові

можуть функціонувати частинки з неподіленими електронними парами:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_2^-$ ,  $NH_2^-$  та інші.

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

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

$H_2[O_3Cr-O-CrO_3]$  – дихромова кислота;

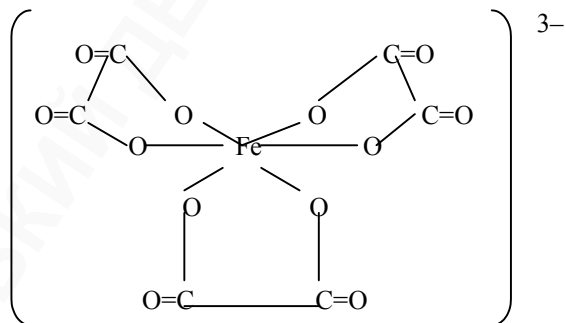
$H_2[-O-SiO_2-\dots-SiO_2-O-]$  – поліметакремнієва кислота;

$H_3[O_3P-O-MoO_3]$  – фосфорномolibденова кислота.

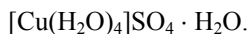
Схильність до утворення полікислот виявляють деякі неметали (В, Р, As, Si), а також d-метали V і VI груп періодичної системи.

До багатоядерних комплексів належать і **кластерні сполуки**, в яких центральні атоми-ядра сполучені між собою безпосередньо:  $[(CO)_5Mn-Mn(CO)_5]$ .

**4 За відсутністю або наявністю замкнутих структур** комплексні сполуки поділяють на прості та циклічні. У простих комплексах ліганди займають одне координаційне місце, а полідентантні ліганди, сполучені декількома зв'язками з одним і тим самим комплексоутворювачем, дають циклічні комплекси, наприклад, оксалатний комплекс заліза (III)  $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ :



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



## 4 НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



При називанні *аніонних лігандів* дотримуються такого порядку: гідридо Н<sup>-</sup>, оксо O<sup>2-</sup>, гідроксо, потім згідно з алфавітом ( не урахувуючи множувальних префіксів „ди”, „три”, „тетра” тощо) – прості ліганди з додаванням закінчення „о” (бромо Br<sup>-</sup>, йодо I<sup>-</sup>, хлоро Cl<sup>-</sup>), поліатомні аніони( нітрато NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, нітрито NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, оксалато C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, сульфато SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, тіосульфато S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, фосфато PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, ціано CN<sup>-</sup>), органічні аніони (аміноацетато NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, етилендіамінтетраацетато ЕДТА, етиледіамін En)

*Нейтральні ліганди* називають так: аква H<sub>2</sub>O, амін NH<sub>3</sub>, карбоніл CO, нітро NO<sub>2</sub>. Щодо катіонних лігандів, які зустрічаються дуже рідко, то їх ми залишимо поза розглядом. У прикладах, що наводяться нижче, аніонні ліганди виділені жирним шрифтом, а нейтральні – курсивом:

- K<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] – ди**нітрито**тетра**хлоро**платинат(IV) калію,  
 K<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] – **диоксотетрахлоро**уранат(VI) калію,  
 [PtClEn<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> сульфат **хлор**тетра**етилендіамін**– платини(IV),  
 Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – нітрат **бромо**аква**тетраамін**– кобальту(III),  
 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Fe(CN)<sub>6</sub>] – гекса**ціано**ферат(III) гекса**амін**кобальту(III),  
 [Nd(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>](BrO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – бромат **нонакванеодиму**(III).

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

- K<sub>2</sub>[ReH<sub>9</sub>] – **нона**гідридоренат(VII) калію,  
 K<sub>4</sub>[SnF<sub>8</sub>] – **окта**фторостанат(IV) калію,  
 [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]SO<sub>4</sub> – сульфат гідроксо**пента**акваалюмінію.

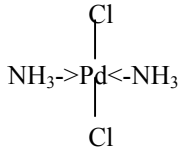
Якщо ліганд має складну назву, яка вже містить такі числівники, то використовують додаткові префікси „біс”, „трис”, „тетрис”. Наприклад:

- [Fe(En)<sub>3</sub>]Cl хлорид **трис**(етилендіамін)заліза(III).

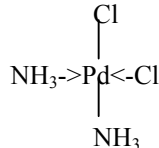
**4 Назви місткових груп.** Групи, що з’єднують два центри координації, позначають грецькою буквою μ(мю):

- K<sub>4</sub>[(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr(OH)<sub>2</sub>Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] – ди-μ-гідроксотetra– оксалатодихромат(III) калію.

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



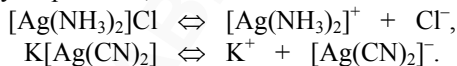
Транс-дихлордіамін-паладій(II), (1,4-дихлордіамінпаладій(II))



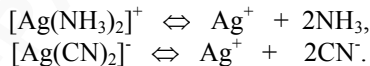
Цис-дихлордіамін-паладій(II) (1,2-дихлордіамінпаладій(II))

## 5 СТИЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

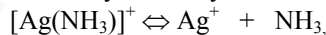
Детальніше вивчення комплексних сполук довело, що цей процес відбувається ступінчато. Наприклад, від комплексного іона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  відщеплюється спочатку одна молекула аміаку:



Рівновага першого ступеня характеризується константою

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

Потім відривається друга молекула аміаку:



чому відповідає константа нестійкості другого ступеня:

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

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

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

Деякі комплексні сполуки мають дуже нестійку внутрішню сферу і досить великі значення констант нестійкості ( $>10^7$ ). До таких сполук, у першу чергу, належать подвійні солі, які у твердому стані та у

висококонтрованих розчинах мають координаційну структуру, а у розведених розчинах значною мірою розпадаються на іони, наприклад:

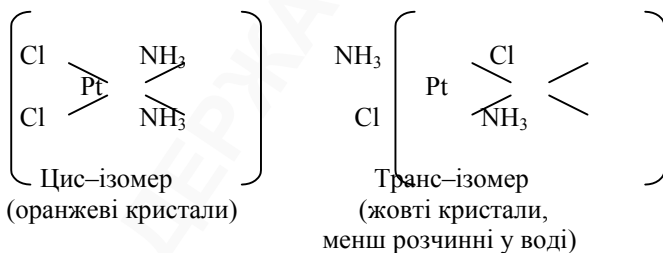


## **6 ІЗОМЕРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК**

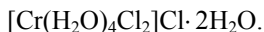
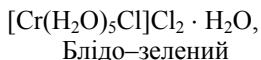
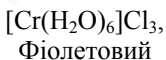
У хімії комплексних сполук поширене явище ізомерії, при якому речовини одного складу мають різну молекулярну будову і різні властивості. Розрізняють декілька видів ізомерії.

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

Цис-транс-ізомерія характерна для октаедричних та квадратних комплексів і неможлива для тетраедричних структур, а також для сполук з координаційними числами 2 і 3. Кількість ізомерів, що розрізняються розміщенням лігандів, залежить від будови комплексу і кількості неоднакових лігандів. Наприклад, існує два просторових ізомери  $[PtCl_2(NH_3)_2]$  з різними властивостями:



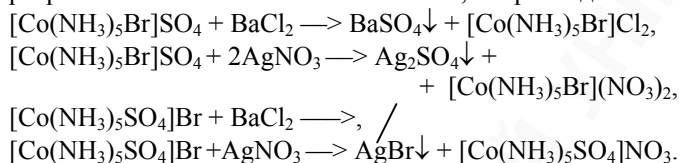
**2 Сольватна ізомерія**, яка виявляється у неоднаковому розподілі молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Якщо розчинником є вода, сольватну ізомерію називають **гідратною**. Наприклад, комплексна сполука загального складу  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  має такі ізомери:



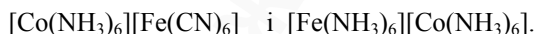
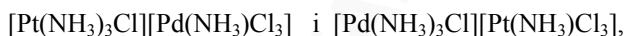
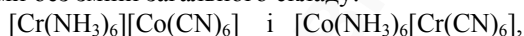
## Темно-зелений

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

**3 Іонізаційна ізомерія**, що зумовлюється різним розподілом аніонів між внутрішньою та зовнішньою сферами. Так, комплексна сполука загального складу  $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  має два іонізаційних ізомери: червоно-фіолетовий  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  і червоний  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ . Для обох сполук координаційні ємності лігандів  $\text{Br}^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  однакові і дорівнюють 1. Обидва ізомери розрізняються за своїми властивостями, наприклад:



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



## **7 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ**

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

**1 Електростатична модель Косселя і Магнуса**, яка розглядає хімічний зв'язок у комплексних сполуках, виходячи із закону Кулона. При цьому припускається, що всі частинки у комплексному іоні є недеформованими кульками з певними зарядами і радіусами. Стійкий комплекс утворюється, коли сили притягання лігандів до комплексоутворювача зрівноважують сили відштовхування між лігандами. При збільшенні кількості лігандів сили відштовхування між ними починають переважати, і комплекс втрачає свою стійкість.

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

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

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

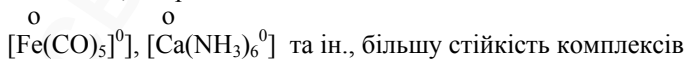
$$K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+} = 10^{-11} \quad ; \quad K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}} = 10^{-12}$$

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

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



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



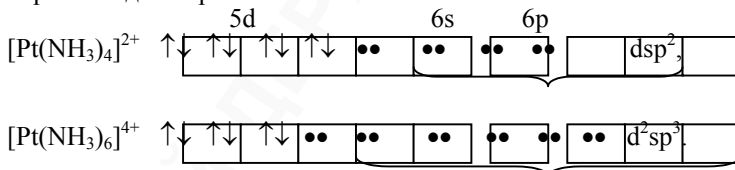
4d- і 5d-металів порівняно з комплексами 3d-металів, магнітні та оптичні властивості комплексних сполук тощо.

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

**1** Між комплексоутворювачем і лігандом у комплексі виникає донорно–акцепторний зв'язок, на утворення якого ліганди (донори) надають свої неподілені електронні пари, а комплексоутворювач (акцептор) – вакантні орбіталі. Міцність зв'язків залежить від величини області перекривання орбіталей: чим вона більша, тим стійкіший комплекс. Наприклад, при утворенні донорно–акцепторного зв'язку в катіоні  $\text{NH}_4^+$   $sp^3$ –гібридизований атом азоту ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ), який витрачає три одноелектронні орбіталі на сполучення з трьома атомами водню за обмінним механізмом, надає свою двоелектронну орбіталь (неподілену електронну пару), а іон  $\text{H}^+$ –вакантну орбіталь. Подібно побудований і комплекс  $[\text{BF}_4]^-$ , в якому донором електронної пари є аніон  $\text{F}^-$ , а акцептором – атом бору з молекули  $\text{BF}$  (за рахунок вільної орбіталі на зовнішньому шарі).

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

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



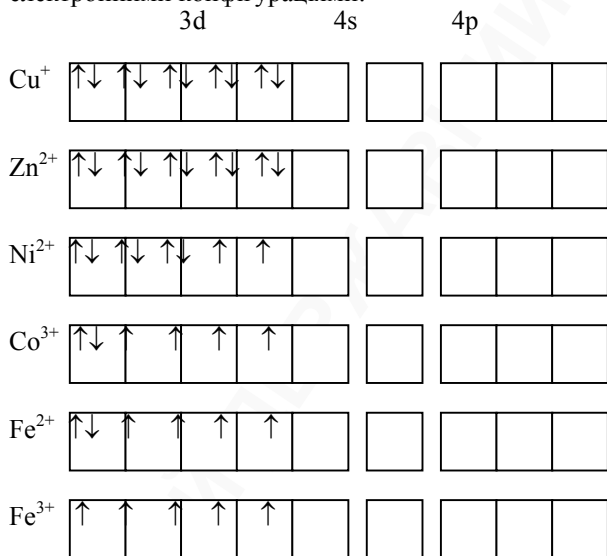
**3** Додаткове зміцнення комплексу забезпечується виникненням поряд із  $\sigma$ –зв'язками і  $\pi$ –зв'язків. Це спостерігається, якщо зайнята електронами орбіталь комплексоутворювача перекривається з вакантною орбіталлю лігандів – так звана  $\pi$ –дативна взаємодія. Перерозподіл електронної густини внаслідок  $\sigma$ – і  $\pi$ –перекривання має протилежні напрямки: при  $\sigma$ –зв'язку електронна густина переноситься на комплексоутворювач, а при  $\pi$ –зв'язку – на ліганди.

**4** Міцність і властивості комплексів значною мірою залежать від ступеня перекривання орбіталей комплексоутворювача і лігандів. Зокрема, при утворенні октаедричних комплексів гібридизація може здійснюватися або

з використанням зовнішніх  $d$ -орбіталей, або внутрішніх  $d$ -орбіталей. У першому випадку комплекси типу  $sp^3d^2$  називають *зовнішніми, або високоспіновими*, а комплекси типу  $d^2sp^3$  – *внутрішньоорбітальними, або низькоспіновими*. У високоспінових комплексах зв'язки утворюються більш віддаленими і менш щільними орбіталами, тому зв'язок комплексоутворювача з лігандами слабший, ніж при внутрішньоорбітальній гібридизації. Наприклад, у комплексі  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  катіон  $\text{Co}^{3+}$  зазнає внутрішньо-орбітальної гібридизації, а у комплексі  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  – зовнішньоорбітальної. З цієї причини  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  більш реакційноздатний, у ньому легко проходить заміщення  $\text{F}^-$  на інші ліганди.

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

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



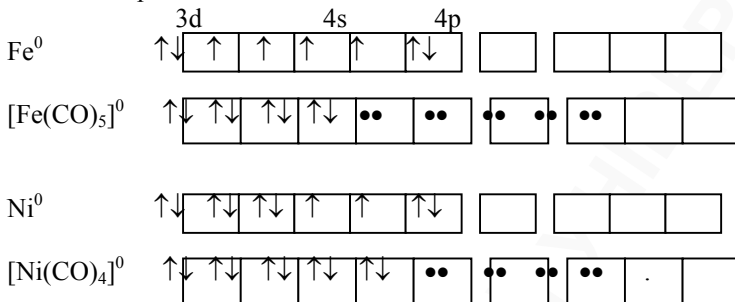
При утворенні комплексу розподіл електронів на  $3d$ -орбіталах може змінюватися чи залишатися таким самим, як і в ізолюваному катіоні, як це бачимо з порівняння розглянутих структур з тими, що наведені в табл. 1. Деякі з них зберегли свою електронну структуру, тоді як в інших відбувалося спарювання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



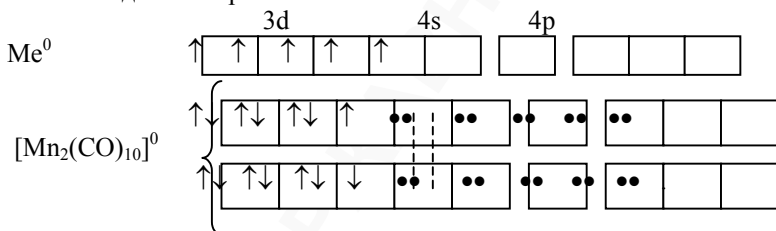
Таблиця 1 – Приклади деяких комплексів за методом ВЗ

Комплекс	Забудова орбіталей комплексоутворювача	Тип гібридизації орбіталей	Геометрична структура комплексу
1	2	3	4
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>		sp	Лінійна
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>		sp <sup>3</sup>	Тетраедрична
[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>		dsp <sup>2</sup>	Квадратна
[NiCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>		sp <sup>3</sup>	Тетраедрична
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>		d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	Октаедрична
[CoF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>		sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	Октаедрична
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>		d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	Октаедрична
[FeF <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>		sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	Октаедрична
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>		d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	Октаедрична

Метод ВЗ дає можливість зрозуміти будову комплексів з нейтральними лігандами. Наприклад, у карбонілах роль комплексоутворювачів відіграють атоми перехідних металів у нульовому ступені окиснення, а лігандів – нейтральні молекули оксиду вуглецю (II). Карбоніли металів є діамагнітними речовинами, оскільки усі електрони металів спарені:



Якщо атом металу містить непарну кількість електронів, то виникає **кластер** зі зв'язком метал–метал. Наприклад, карбоніл марганцю [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]<sup>0</sup> належить до кластерів:



*Метод ВЗ має деякі недоліки*

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

## 8 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

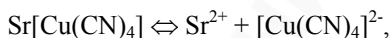
### з теми “Комплексні сполуки” (варіант 26)

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

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

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

Первинна, або електролітична дисоціація відбувається згідно з рівнянням:



а вторинна (дисоціація комплексного іона) –



Константа нестійкості являє собою константу рівноваги вторинної дисоціації

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

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

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

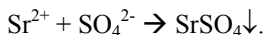
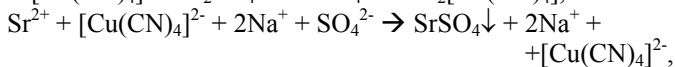
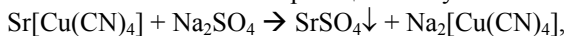
$$\Delta G_{298}^0 = -2,303 RT \lg K_{\text{нест}} = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \lg 5 \cdot 10^{-28} = -5706 \cdot (-28 + \lg 5) = -5706 \cdot (-28 + 0,7) = +155770 \text{ Дж/моль} = 155,8 \text{ кДж/моль}.$$

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

**ПРИКЛАД 3** Написати рівняння реакції обміну комплексної сполуки з речовиною А ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) об'ємом 0,4 л і концентрацією 0,5 моль/л.

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

**Розв'язання.** Рівняння реакції обміну



Визначимо кількість речовини  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , що реагує з комплексною сполукою:

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

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

Отже, маса комплексної сполуки

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

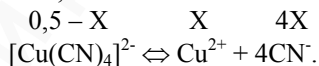
а її молярна концентрація

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

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

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

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



Підставимо ці значення у вираз константи нестійкості

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

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

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

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

**Розв'язання.** Введення у розчин комплексної речовини NaCN приводить до збільшення загального об'єму розчину і до зменшення концентрацій комплексного іона і речовини NaCN.

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

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

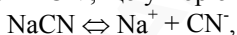
Кількість речовини NaCN (а отже й  $\text{CN}^-$ ) у її розчині

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

Концентрація  $\text{CN}^-$  у розчині після змішування

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

Надмірна кількість іонів  $\text{CN}^-$ , що утворюються при дисоціації



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

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

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

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

Таким чином, при додаванні до 0,4 л 0,5 М розчину  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  (в якому концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  складала  $6,25 \cdot 10^{-8}$  моль/л) 0,85 л 0,3 М розчину NaCN концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  набула значення  $4,6 \cdot 10^{-26}$ , тобто зменшилася у  $6,25 \cdot 10^{-8} / 4,6 \cdot 10^{-26} = 1,4 \cdot 10^{18}$  разів.

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

**Розв'язання.** Рівняння реакції можливого руйнування комплексу  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_4] + 2\text{KOH} \Leftrightarrow \text{Sr}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ .

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

Тому концентрації обох речовин зміняться:

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

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

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

Кількість речовини КОН у його розчині

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

Концентрація  $\text{OH}^-$  після зливання розчинів

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

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

$$\text{Cu}(\text{OH})_2 \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$$

$$\text{ДР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 6,3 \cdot 10^{-2}$$

Добуток концентрацій іонів у одержаному розчині

$$1,95 \cdot 10^{-6} \cdot 0,24^2 = 1,12 \cdot 10^{-7} > \text{ДР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$$

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

## **9 ІНДИВІДУАЛЬНЕ ДОМАШНЄ ЗАВДАННЯ ДО ТЕМИ “КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ”**

1 Відповідно до номера варіанта виконайте завдання:

- 1.1 Складіть координаційну формулу комплексної сполуки, напишіть рівняння первинної та вторинної дисоціації, а також вираз константи нестійкості.
- 1.2 Визначте можливість самочинного проходження дисоціації комплексного іона за характером зміни енергії Гіббса:  $\Delta G_{298}^0 = - 2,303 RT \lg K_{\text{нест.}}$
- 1.3 Напишіть рівняння реакції обміну комплексної сполуки з речовиною А, обчисліть масу і молярну концентрацію комплексної сполуки, а також концентрацію комплексоутворювача (моль/л) у вихідному розчині.
- 1.4 Обчисліть зміни концентрації комплексоутворювача при додаванні речовини В до вихідного розчину комплексної сполуки.
- 1.5 Напишіть рівняння реакції можливого руйнування комплексної сполуки під дією речовини С і визначте, чи насправді відбувається руйнування за рахунок утворення більш стійкої речовини Д.

Таблиця 2

Варіант	Комплексна сполука			Речовина А			Речовина В			Речовина С			К <sub>дис</sub> або ДР речовини Д
	Складова частинка	Об'єм, л	K <sub>хест</sub>	Склад	Об'єм, л	Концен-трація, моль/л	Склад	Об'єм, л	Концен-трація, моль/л	Склад	Об'єм, л	Концен-трація, моль/л	
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
1	Ba <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,8	1·10 <sup>-23</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,20	0,10	NaNO <sub>2</sub>	0,40	0,30	NaI	0,70	0,10	8,3·10 <sup>-17</sup>
2	Cu <sup>2+</sup> , NH <sub>3</sub> , I <sup>-</sup>	0,6	2·10 <sup>-13</sup>	HgCl <sub>2</sub>	0,40	0,70	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,30	0,40	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,30	0,25	1,7·10 <sup>-34</sup>
3	Cd <sup>2+</sup> , NH <sub>3</sub> , I <sup>-</sup>	0,4	7,5·10 <sup>-8</sup>	CH <sub>3</sub> COOAg	0,60	1,20	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,60	0,10	Na <sub>2</sub> S	0,20	0,60	6·10 <sup>-27</sup>
4	Fe <sup>3+</sup> , CN <sup>-</sup> , Ba <sup>2+</sup>	0,7	1·10 <sup>-29</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,30	2,10	KCN	0,50	0,20	NaOH	0,15	0,45	5·10 <sup>-16</sup>
5	Ni <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>3</sub>	0,1	1·10 <sup>-8</sup>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,90	0,30	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,80	0,60	KOH	0,35	1,00	2·10 <sup>-15</sup>
6	Pt <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>	1,0	7·10 <sup>-3</sup>	CH <sub>3</sub> COOH	1,20	1,50	NaCl	0,70	0,50	KI	1,00	0,30	1·10 <sup>-9</sup>
7	Be <sup>2+</sup> , OH <sup>-</sup> , Ba <sup>2+</sup>	0,75	1,2·10 <sup>-20</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,25	1,00	KOH	0,20	0,80	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,80	0,35	1,2·10 <sup>-2</sup>
8	Pb <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , CNS <sup>-</sup>	0,9	6·10 <sup>-22</sup>	LiCl	0,10	0,25	NaCNS	0,10	0,70	BaS	0,60	1,40	1,6·10 <sup>-52</sup>
9	Co <sup>3+</sup> , CNS <sup>-</sup> , Li <sup>+</sup>	0,15	5,5·10 <sup>-3</sup>	NaF	0,85	0,60	NH <sub>4</sub> CNS	0,25	1,00	NaOH	0,50	0,65	2·10 <sup>-16</sup>
10	Cd <sup>2+</sup> , CNS <sup>-</sup> , Ba <sup>2+</sup>	0,35	1,2·10 <sup>-3</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,65	0,50	KCNS	0,45	0,35	K <sub>2</sub> S	0,75	0,58	4,3·10 <sup>-15</sup>
11	Cr <sup>3+</sup> , OH <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub>	1,0	1,2·10 <sup>-30</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,00	0,15	NaOH	0,65	0,15	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,25	0,10	1·10 <sup>-17</sup>
12	Al <sup>3+</sup> , OH <sup>-</sup> , Sr <sup>2+</sup>	0,75	1·10 <sup>-33</sup>	BeSO <sub>4</sub>	0,25	0,80	KOH	0,35	0,45	SrS	0,65	0,85	5,7·10 <sup>-32</sup>
13	Fe <sup>3+</sup> , CN <sup>-</sup> , Ba <sup>2+</sup>	0,3	5·10 <sup>-18</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,70	1,10	NaCN	0,85	0,25	Na <sub>2</sub> S	0,40	0,65	1·10 <sup>-24</sup>
14	Ni <sup>3+</sup> , CNS <sup>-</sup> , Mg <sup>2+</sup>	1,5	1,5·10 <sup>-2</sup>	KF	1,50	0,35	NaCNS	0,56	0,66	K <sub>2</sub> S	1,50	1,00	1·10 <sup>-24</sup>
15	Bi <sup>3+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup>	0,5	2,6·10 <sup>-6</sup>	MgSO <sub>4</sub>	0,50	0,46	HCl	0,15	0,75	NaI	1,25	0,25	8·10 <sup>-19</sup>



16	Pb <sup>2+</sup> , Γ, Ba <sup>2+</sup>	0,60	1·10 <sup>-4</sup>	CsSO <sub>4</sub>	0,40	0,65	KI	0,75	0,85	BaS	0,45	0,70	8·10 <sup>-19</sup>
17	Zn <sup>2+</sup> , OH <sup>-</sup> , Ba <sup>2+</sup>	0,65	3,6·10 <sup>-16</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,35	1,30	NaOH	0,40	1,25	NaCN	0,2	1,50	2,5·10 <sup>-27</sup>
18	Co <sup>3+</sup> , NH <sub>3</sub> , F <sup>-</sup>	0,55	3,1·10 <sup>-33</sup>	CaCl <sub>2</sub>	0,45	0,55	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,20	0,90	Rb <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,80	0,50	2,6·10 <sup>-13</sup>
19	Ag <sup>+</sup> , CN <sup>-</sup> , Pb <sup>2+</sup>	0,45	8·10 <sup>-22</sup>	NaF	0,55	2,0	KCN	0,30	1,50	KCl	0,10	0,40	2,5·10 <sup>-10</sup>
20	Cd <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Mg <sup>2+</sup>	0,85	1·10 <sup>-2</sup>	NiF <sub>2</sub>	0,15	0,85	HCl	0,25	0,55	Li <sub>2</sub> S	0,35	0,35	1,8·10 <sup>-10</sup>
21	Co <sup>3+</sup> , CN <sup>-</sup> , Sr <sup>2+</sup>	0,20	1·10 <sup>-64</sup>	MnSO <sub>4</sub>	0,80	0,40	KCN	1,00	0,20	CsOH	0,75	0,45	1,6·10 <sup>-28</sup>
22	Cu <sup>2+</sup> , OH <sup>-</sup> , Ba <sup>2+</sup>	0,75	8·10 <sup>-7</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,25	1,40	KOH	0,90	0,15	NaI	1,25	0,55	1,6·10 <sup>-18</sup>
23	Hg <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>	0,40	1,5·10 <sup>-28</sup>	CH <sub>3</sub> COONa	0,60	1,15	NaCl	0,70	1,30	Li <sub>2</sub> S	0,85	0,15	1·10 <sup>-12</sup>
24	Cd <sup>2+</sup> , NH <sub>3</sub> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,20	3·10 <sup>-6</sup>	CaBr <sub>2</sub>	0,80	1,25	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	1,20	0,80	K <sub>2</sub> S	0,20	0,80	1·10 <sup>-26</sup>
25	Fe <sup>3+</sup> , CNS <sup>-</sup> , Ba <sup>2+</sup>	0,80	0,8·10 <sup>-16</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	1,30	NaCNS	0,15	0,85	Cs <sub>2</sub> S	1,80	1,20	1,6·10 <sup>-27</sup>
26	Cu <sup>2+</sup> , CN <sup>-</sup> , Sr <sup>2+</sup>	0,40	5,0·10 <sup>-28</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4	0,50	NaCN	0,85	0,30	KOH	0,60	0,40	6,3·10 <sup>-38</sup>

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

Таблиця 3

Ва- рі- ант	Частинка, що належить комплексній сполуці	
	А	В
	1	2
	3	4
1	$\text{NiI}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{Na}^+, \text{Co}^{3+}, 4\text{NO}_2^-, 2\text{NH}_3$
2	$\text{Mn}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{CNS})_2$	$\text{Cr}^{3+}, 5\text{H}_2\text{O}, 3\text{Cl}^-$
3	$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{Pt}^{2+}, \text{NO}_3^-$
4	$\text{Ni}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{RbCNS}$	$2\text{Na}^+, \text{Pt}^{4+}, 4\text{CN}^-, 2\text{Cl}^-$
5	$\text{CoBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{Cr}^{3+}, 3\text{NH}_3, 3\text{CNS}^-$
6	$\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$	$\text{Pt}^{2+}, 2\text{Cl}^-, 2\text{NH}_3$
7	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}^{3+}, 2\text{NH}_3, 4\text{H}_2\text{O}, 3\text{NO}_3^-$
8	$\text{HgCl}_2 \cdot \text{SrCl}_2$	$\text{Co}^{3+}, 4\text{NH}_3, 2\text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$
9	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$	$4\text{NH}_3, \text{Cr}^{3+}, \text{Cl}^-, 2\text{NO}_3^-$
10	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Pt}^{4+}, 2\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}, 2\text{Br}^-, 2\text{Cl}^-$
11	$\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}^+, 4\text{OH}^-, 2\text{H}_2\text{O}, \text{Al}^{3+}$
12	$\text{CrF}_3 \cdot 3\text{KF}$	$\text{Pt}^{4+}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}$
13	$\text{AgOH} \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{K}^+, \text{Pt}^{2+}, \text{NH}_3, \text{NO}_2^-, 2\text{Cl}^-$
14	$\text{AgCN} \cdot \text{LiCN}$	$\text{Ba}^{2+}, 4\text{NO}_3^-, 2\text{Cl}^-, \text{Pt}^{4+}$
15	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}^{3+}, 2\text{H}_2\text{O}, 4\text{NH}_3, 3\text{Cl}^-$
16	$\text{GeCl}_4 \cdot 2\text{CsCl}$	$\text{Pt}^{2+}, 2\text{H}_2\text{O}, 2\text{Cl}^-$
17	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{Cr}^{3+}, 3\text{CNS}^-, 4\text{NH}_3$
18	$\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$	$\text{H}^+, \text{Co}^{3+}, 2\text{H}_2\text{O}, 4\text{CN}^-$
19	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pd}^{2+}, 2\text{NH}_3, 2\text{CN}^-$

20	$Zn(CNS)_2 \cdot 2RbCNS$	$3Cl^-, 2H_2O, Co^{3+}, 4NH_3$
21	$HgCl_2 \cdot 4NH_3$	$Cr^{3+}, 3Cl^-, 3H_2O, 3NH_3$
22	$CdCl_2 \cdot 4NaCl$	$2Na^+, NO, 5CN^-, Fe^{3+}$
23	$CdSO_4 \cdot 4NH_3$	$Cr^{3+}, 4H_2O, 3Cl^-$
24	$AuCN \cdot KCN$	$2CNS^-, 2NH_3, Cu^{2+}$
25	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$Rh^{2+}, 2I^-, 3NH_3$
26	$Pb(OH)_2 \cdot 2NaOH$	$Cr^{3+}, 4NH_3, 3Cl^-$

3 Згідно із запропонованим варіантом виконайте такі завдання.

1	Розчини солей міді (II) утворюють з лугами блакитний осад $Cu(OH)_2$ , а з сульфідом амонію – чорний осад $CuS$ . Чим можна пояснити, що концентрований розчин сульфату тетраамінміді (II) утворює осад з сульфідом амонію і не дає осаду з лугом? Напишіть відповідні рівняння реакцій у молекулярній та іонній формах
2	Йодид срібла розчиняється у $KCN$ і не розчиняється у $NH_4OH$ . Напишіть відповідні молекулярні та іонні рівняння реакцій і поясніть, який іон- $[Ag(CN)_2]^-$ чи $[Ag(NH_3)_2]^+$ - має менше значення $K_{нест}$
3	У розчині якої комплексної сполуки – $K_2[CdI_4]$ чи $K_2[Cd(CN)_4]$ , що мають однакову концентрацію 0,1 моль/л, міститься більша кількість іонів $Cd^{2+}$ , якщо $K_{нест} [CdI_4]^{2-} = 8 \cdot 10^{-7}$ і $K_{нест} [Cd(CN)_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{-17}$ . Відповідь підтвердіть розрахунками
4	Сіль $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ має декілька ізомерів. Запишіть їх координаційні формули і вирази $K_{нест}$ . Який із цих комплексів має найменше значення константи нестійкості? Чому?
5	Чи буде випадати осад $CdCO_3$ , якщо до 500 мл 0,01М розчину $[Cd(NH_3)_4]SO_4$ додати однаковий об'єм 0,0001 М розчину $Na_2CO_3$ ? $DP_{CdCO_3} = 2,5 \cdot 10^{-14}$ ; $K_{нест} [Cd(NH_3)_4]^{2+} = 8 \cdot 10^{-8}$
6	При додаванні $KCN$ до розчину тетраамінцинку утворюється розчинний тетраціаноцинкат калію. Напишіть молекулярні та іонні рівняння, вирази $K_{нест}$ відповідних комплексів і визначте, який з них має менше значення константи нестійкості
7	У якому розчині міститься більша кількість іонів $CN^-$ : у 200 мл 0,1 М розчину $K[Au(CN)_2]$ чи у 0,5 л 0,01 М розчину $K_2[Hg(CN)_4]$ ? $K_{[Au(CN)_2]^-} = 5 \cdot 10^{-39}$ ,

	$K_{[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}} = 3 \cdot 10^{-42}$
8	Із розчину комплексної солі $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ нітрат срібла осаджає весь хлор, а із розчину $\text{CoCl}_3 \cdot x \cdot 5\text{NH}_3$ – лише 2/3 хлору. Напишіть координаційні формули цих сполук, рівняння їх дисоціації в молекулярній та іонній формах, а також вираз константи нестійкості
9	При додаванні $\text{KI}$ до розчину нітрату ртуті (II) спочатку випадає осад, який потім розчиняється у надлишку йодиду калію, а при додаванні $\text{KI}$ до розчину нітрату міді випадає осад, що не розчиняється навіть у великому надлишку $\text{KI}$ . Поясніть це явище, напишіть відповідні молекулярні та іонні рівняння реакцій
10	Напишіть координаційні формули солей: $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$ і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$ , а також рівняння їх дисоціації, зважаючи на те, що при додаванні луку до розчину кожної солі осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$ випадає тільки у другому випадку. Складіть молекулярні та іонні рівняння відповідних реакцій. Який комплексний іон має менше значення константи нестійкості?
11	Чому при додаванні азотної кислоти до розчину хлориду діамінсрібла утворюється осад $\text{AgCl}$ ? Напишіть молекулярне та іонне рівняння відповідної реакції і поясніть причину руйнування комплексу
12	У розчині якої солі - $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ чи $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – концентрація іонів $\text{CN}^-$ буде більшою, якщо молярна концентрація обох солей дорівнює 0,1 моль/л? $K_{\text{нест} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}$ , $K_{\text{нест} [\text{Au}(\text{CN})_2]^-} = 5 \cdot 10^{-39}$
13	Сіль $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ має два ізомери. Розчин одного з них дає осад при додаванні $\text{BaCl}_2$ , а другого – при дії $\text{AgNO}_3$ . Напишіть координаційні формули цих сполук, молекулярні та іонні рівняння відповідних реакцій і вирази $K_{\text{нест}}$
14	Чи буде випадати осад $\text{CdS}$ , якщо до 1 л 0,05 М розчину тетраціанокадмату калію додати 1 л розчину $\text{K}_2\text{S}$ концентрації 0,1 моль/л? $\text{DP}_{\text{CdS}} = 1 \times 10^{-29}$ , $K_{\text{нест} [\text{Cd}(\text{CN})_2]^{2-}} = 1 \cdot 10^{-17}$
15	Концентрація солей $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ в їх розчинах становить 1 моль/л. У розчині якої солі концентрація комплексоутворювача буде більшою? Відповідь дайте на підставі розрахунків. $K_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 8 \cdot 10^{-8}$ , $K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2 \cdot 10^{-13}$ , $K_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 4 \cdot 10^{-10}$

16	Комплексний іон $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ має парамагнітні властивості і тетраедричну будову молекули, а у $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ - квадратна форма молекули і діамагнітні властивості. Поясніть цю відмінність на основі теорії будови комплексних сполук
17	Розчини солей кадмію утворюють з лугами осад $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , а з сірководнем – осад $\text{CdS}$ . Чим пояснити, що розчин тетраціанокадмату не дає осаду з лугом, однак утворює його з сірководнем? Складіть відповідні молекулярні та іонні рівняння реакцій
18	Яка кількість іонів $\text{Hg}^{2+}$ міститься в 0,2 л розчину $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ концентрації 0,1 моль/л? Чи буде змінюватися кількість іонів $\text{Hg}^{2+}$ при додаванні до цього розчину 0,585 г $\text{NaCl}$ ? $K_{[\text{HgI}_4]^{2-}} = 8 \cdot 10^{-16}$
19	Який комплексний іон міцніший: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ чи $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ чи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ чи $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Відповідь аргументуйте, не використовуючи значень $K_{\text{нест}}$
20	Обчисліть концентрацію іонів $\text{Ag}^+$ у 0,1М розчині $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , якщо у цьому розчині міститься 5,1 г/л. $\text{NH}_3$ . $K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 7 \cdot 10^{-8}$ .
21	Яка маса $\text{Hg}^{2+}$ міститься у 100 мл 0,01 М розчину $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ? Як зміниться концентрація іонів $\text{Hg}^{2+}$ (та їх маса), якщо до розчину додати 0,45 г $\text{NaI}$ ? $K_{[\text{HgI}_4]^{2-}} = 1 \cdot 10^{-30}$
22	Яка основа є більш сильною: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ чи $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ? Яка кислота сильніша: $\text{HCN}$ чи $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ? Чому? Яка сіль більше гідролізується за однакових умов: $\text{KCN}$ чи $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , $\text{ZnCl}_2$ чи $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ? Відповідь мотивуйте
23	Яка кількість $\text{Zn}^{2+}$ міститься в 0,5 л 0,05М розчину $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ ? Як зміниться концентрація $\text{Zn}^{2+}$ , якщо в цей розчин додати 0,05 моль $\text{KCN}$ ? $\alpha_{\text{дис. KCN}} = 85\%$ , $K_{\text{нест. } [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}} = 1 \cdot 10^{-16}$ .
24	Розрахуйте масу $\text{Cd}^{2+}$ в 1 л 0,1М розчину $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$ . Як зміниться концентрація $\text{Cd}^{2+}$ , якщо в цей розчин додати 1,66 г $\text{KI}$ ? $K_{\text{нест. } [\text{CdI}_4]^{2-}} = 7,9 \cdot 10^{-7}$
25	Як метод валентних зв'язків (ВЗ) пояснює механізм утворення і геометричну форму комплексних іонів $[\text{BH}_4]^-$ , $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ?

## ***СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ***

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