

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
“НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА”

**Кафедра «Общая и неорганическая  
химия»**

## **КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Методические указания к лабораторным и  
практическим занятиям по курсу общей и  
неорганической химии для студентов химических  
специальностей дневных форм обучения

Нижний Новгород  
2014

Составители: В.И.Наумов, Л. Н. Четырбок,  
Г.А.Паничева  
УДК 54(07)

Комплексные соединения: методические  
указания к лаб. и практическим занятиям по курсу  
общей и неорганической химии НГТУ для  
студентов химических специальностей; сост.;  
В.И. Наумов, Г.А.Паничева, Л.Н. Четырбок. Н.  
Новгород, 2014. 51 с.

Методические указания включают примеры  
решения типовых задач, вопросы и задачи для  
практических занятий и контроля знаний, а также  
описание лабораторных работ.

Научный редактор Мацулевич Ж.В.

Редактор Э.Б. Абросимова

Подп. к печ. 1.02.2014 Формат 60x84 1/16. Бумага  
газетная. Печать офсетная  
Печ.л. 3,25. Уч.-изд. л. 2,8. Тираж 150 экз. Заказ

Нижегородский государственный технический  
университет. Типография НГТУ, 603590,  
Н.Новгород, ул.Минина, 24.

©Нижегородский государственный технический  
университет, 2014

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексных соединений известно больше, чем всех других неорганических соединений. Они используются во всех областях промышленности (при обогащении руд, получении драгоценных металлов и сверхчистых материалов, катализаторов, красителей, лекарств и т.д.). Многие комплексные соединения - витамин В<sub>12</sub>, гемоглобин, хлорофилл и другие – играют большую роль в физиологических и биохимических процессах.

Среди комплексных соединений имеются кислоты H<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>], основания [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>, соли Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>] и неэлектролиты [Ni(CO)<sub>4</sub>] и [Fe(CO)<sub>5</sub>]. Соответственно следует различать комплексные катионы, например [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, анионы [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и нейтральные комплексы [Fe(CO)<sub>5</sub>].

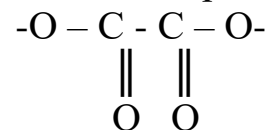
Ответ на то, как образуются комплексные соединения, впервые дала координационная теория А. Вернера. По этой теории в каждом комплексном соединении имеется центральный ион (атом) - комплексообразователь – это, как правило, переходный металл, вокруг которого группируются лиганды.

Лигандами могут быть ионы или молекулы (CN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, CO, NO, H<sub>2</sub>O).

Комплексообразователь с лигандами создают так называемую внутреннюю сферу и при написании химических формул комплексного соединения ее заключают в квадратные скобки.



Число лигандов в комплексе определяет координационное число комплексообразователя (КЧ). Например, для комплекса Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>] КЧ = 6, для - [Ni(CO)<sub>4</sub>] КЧ = 4. В комплексе K<sub>4</sub>[Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] координационное число равно восьми, поскольку каждый оксалат – ион соединяется с центральным ионом двумя σ – связями и занимает два места около комплексообразователя:



Другие ионы, входящие в состав комплекса и находящиеся за пределами внутренней сферы, формируют внешнюю сферу комплексного соединения. Заряд комплексообразователя равен и противоположен по знаку алгебраической сумме зарядов всех остальных ионов.

#### **Основные типы комплексных соединений.**

Комплексные соединения делят на две большие группы: одноядерные и многоядерные.

К одноядерным относят комплексы с одним центральным ионом. Одноядерными являются:

- аммиакаты, например  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,
- аквакомплексы. В твердом виде их часто называют *кристаллогидратами*, например,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , которые в растворе находятся в виде комплексных ионов:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,
- ацидокомплексы. В них лигандами являются кислотные остатки, а сама комплексная частица является анионом, например  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{PtF}_6]$ . К этой же группе относят и гидроксидные комплексы:  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,
- многоядерные комплексы, имеющие в своем составе два или более одноименных или разноименных центральных ионов:  $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ .

**Классификация лигандов.** Лиганды могут занимать в координационной сфере одно или несколько мест, т.е. соединяться с центральным ионом посредством одного или нескольких атомов. По этому признаку различают монодентатные, бидентатные, тридентатные, ... полидентатные лиганды.

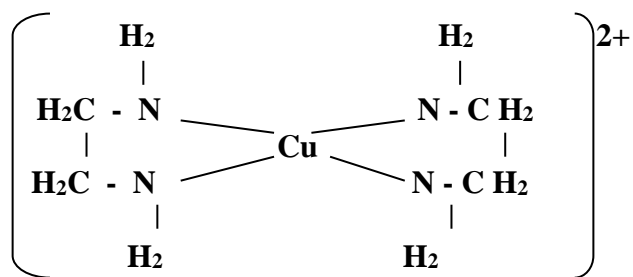
Монодентатные лиганды:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ . Это лиганды, которые занимают одно координационное место и образуют одну связь с центральным атомом, например:  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  и  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ .

Бидентатные лиганды:  $-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ -этилендиамин (En), а также такие анионы, как  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые могут занимать два координационных места, так как присоединяются к комплексообразователю двумя атомами азота (En) или двумя атомами кислорода, например, в комплексе  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Br}$ . В то же время ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  могут быть и однодентатными лигандами, например, в комплексе  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ , где во внутренней сфере находятся только монодентатные лиганды ( $\text{NH}_3$ ) и ( $-\text{OSO}_3^{2-}$ ). В данном комплексе число связей лиганд-комплексообразователь равно шести и соответственно координационное число равно

шести.

Таким образом, координационная емкость или дентантность лиганда – это число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса.

**Циклические комплексные соединения.** К наиболее важным циклическим комплексным соединениям относятся *хелаты*, в которых центральный атом и полидентатный лиганд образует цикл. Это особо прочные комплексы. Например, медная соль с этилендиамином (диэтилендиаминмеди (II)) образует комплекс, в котором все связи с центральным ионом  $\text{Cu}^{2+}$  имеют донорно-акцепторную природу ( $\text{КЧ} = 4$ ):



Среди комплексных соединений широко распространено явление изомерии. Это когда вещества имеют одинаковый химический состав, но различаются строением, а, следовательно, и

7

свойствами. Основные типы изомерии:

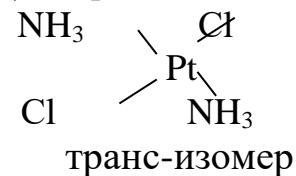
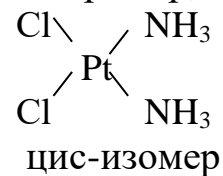
1. Координационная.
2. Ионизационная.
3. Геометрическая.
4. Оптическая (хиральная).
5. Гидратная (сольватная) изомерия.

1. *Координационная изомерия* выражается в различной координации двух типов лигандов относительно двух разных или одинаковых комплексообразователей  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ .

2. *Ионизационная изомерия* проявляется в различном распределении анионов между внутренней и внешней сферой. Например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}]\text{SO}_4$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Br}$

3. *Геометрическая изомерия* проявляется в случае, если комплексное соединение содержит лиганды в разных положениях.

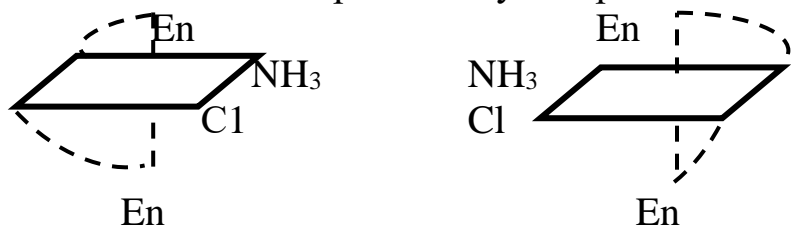
Например, для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



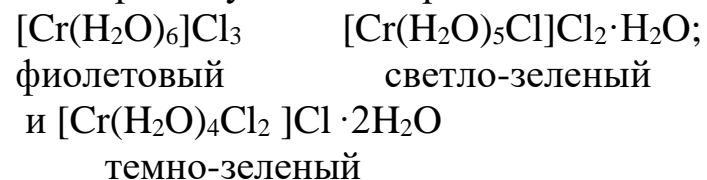
8

4. *Оптическая изомерия* образуется перестановкой атомных или ионных групп вокруг центрального атома (иона). Оптические изомеры являются зеркальным отражением друг друга. Ниже приведены оптические изомеры комплекса  $[\text{CoNH}_3\text{ClEn}_2]\text{Cl}_2$ .

Поскольку этилендиамин  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{C}-\text{NH}_2$  (En) в комплексе является бидентантным лигандом, имеющим две связи, то на схеме для наглядности они изображены пунктиром:



5. *Гидратная изомерия* - частный случай сольватной изомерии, когда в качестве растворителя используется вода, а не органическое соединение. Классическим примером гидратной изомерии служит изомерия комплексов (III):



Кроме цвета, меняются физические и химические свойства этих комплексных соединений.

#### ***Номенклатура комплексных соединений.***

Название электроположительного комплексного иона представляется в родительном падеже, а электроотрицательного – в именительном падеже. Название строится так: название лигандов с указанием их числа греческими числительными (ди-, три-, тетра- и так далее) плюс название комплексообразователя с указанием его степени окисления:



Название комплексного аниона состоит из названия лигандов с указанием их числа греческими числительными плюс название комплексообразователя с добавлением окончания «ат» и с указанием его степени окисления:



***Порядок перечисления ионов.*** Неионные или молекулярные соединения называют одним словом с указанием степени окисления центрального иона. В первую очередь идет перечисление ионов-лигандов, а затем – лигандов - нейтральных молекул. Например:

10

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  – тринитротриамминкобальта(III),  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  – трихлоротриаквахрома(III),  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  – хлоропентаамминкобальта(III)  
хлорид.

**Названия лигандов.** Нейтральные лиганды называют так же, как и соответствующую молекулу; к лигандам анионам добавляют на конце суффикс «о», к лигандам катионам (редкий случай) – суффикс «нум»:  $\text{Cl}^-$  – хлоро;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  – ацетато;  $\text{CO}_3^{2-}$  – карбонато;  $\text{SO}_4^{2-}$  – сульфато;  $\text{NO}_2^-$  – нитро;  $\text{NO}_3^-$  – нитрато;  $\text{SO}_3^{2-}$  – сульфито;  $\text{PO}_4^{3-}$  – фосфато;  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$  – гидразиниум.

Имеются исключения: вода, оксид углерода, протон и аммиак:  $\text{H}_2\text{O}$  – аква;  $\text{CO}$  – карбонил;  $\text{H}^+$  – гидро;  $\text{NH}_3$  – аммин.

Многие органические лиганды имеют сложные формулы, пользоваться которыми при составлении записи формул комплексных соединений неудобно. В этих случаях используют общепризнанные буквенные сокращения вместо химических формул: этилендиамин – сокращенно (En); трифенилфосфин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  – сокращенно (Ph) $_3\text{P}$ ; 2,2 – бипиридил  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  – *bipi*; пиридин –  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  – *py*; диметилглиоксим – DMG.

**Порядок названия лигандов.** Лиганды в комплексе называют в следующем порядке: отрицательные – нейтральные – положительные, не разделяя их дефисами. Внутри каждой из этих категорий лиганды перечисляются в порядке увеличения их сложности:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{SO}_4$  – сульфат хлоронитротетраамминплатины(IV);  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$  – тетрароданоdiamминхромат(III) аммония;  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$  – перхлорат diamминсеребра (I);  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$  – дибромодiamминплатина(II);  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  – дигидроксид тетраамминмеди(II).

Многоядерные комплексы могут быть анионными или катионными, но могут быть и нейтральными соединениями.

Их названия строятся аналогично названиям одноядерных комплексов, но при этом обязательно указывается число комплексообразователей с помощью числовых приставок:  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$  – 14-хлорогексамолибден;  $[\text{Mo}_6(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$  – хлорид октахлорогексааквагексамолибдена (II).

**Числовые приставки.** Приставки ди-, три-, тетра- и так далее применяют перед названием простых лигандов: бром-, нитро-, оксалато- и т.д.

**Окончания названий.** Названия анионных комплексов оканчиваются на «ат». В катионных и нейтральных комплексах металл называют без какого-либо специфического окончания:

$\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат(II) кальция,  
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат(III) калия,  
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$  – сульфат гексаакважелеза(II),

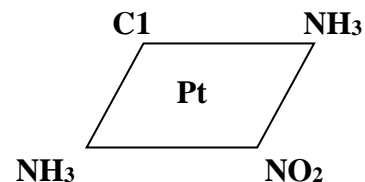
**Степень окисления.** Степень окисления центрального атома обозначают римской цифрой в круглых скобках в конце названия комплекса без пробела между ними.

$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  – тетрацианоанионникелат(0) калия.

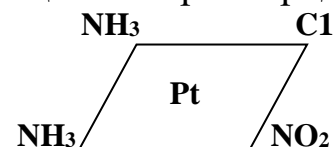
**Место присоединения.** Если необходимо указать место присоединения лиганда, то после названия группы ставят курсивом обозначение присоединяемого элемента, которое отделяют дефисом:  $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  – гексатиоцианато-*N*-хромат(III) аммония;  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  – гексатиоцианато-*S*-платинат(IV) аммония.

**Пространственные изомеры.** Пространственные изомеры называют, используя слова *цис*- для обозначения смежных положений лигандов и *транс*- для обозначения противоположных.

Для транс - хлоронитродиаминоплатина(II)  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClNO}_2]$ :

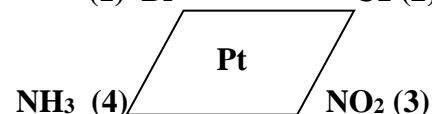


Для цис - хлоронитродиаминоплатина(II)



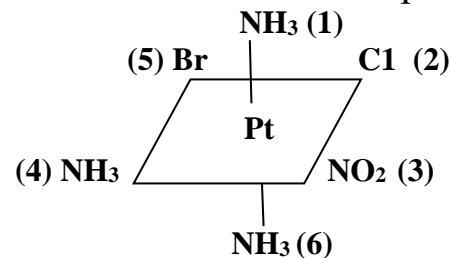
Иногда для обозначения положения лиганда нужно использовать систему чисел. Для плоских квадратных комплексов группы 1 - 3 и 2 - 4 находятся в транс - положениях:

(1) Br C1 (2)



1- бром-3- нитро-2-хлоро-4-амминплатина(III)

Для октаэдрических комплексов транс - положения имеют номера 1 - 6, 2 - 4 и 3 - 5.



Для объяснения механизмов образования и свойств комплексных соединений используют: 1) теорию валентных связей; 2) теорию кристаллического поля и 3) теорию молекулярных орбиталей.

### Теория валентных связей комплексных соединений

В основе теории валентных связей (ВС) лежит идея о донорно-акцепторном механизме образования ковалентных связей между лигандом и комплексообразователем. Лиганд считается донорной частицей, способной передать пару электронов акцептору - комплексообразователю, предоставляющему для образования связи свои свободные валентные атомные орбитали.

Для образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные  $s$ -,  $p$ - или  $d$ -атомные орбитали центрального иона подверглись гибридизации. Гибридные орбитали занимают в пространстве определенное положение, причем их число соответствует координационному числу комплексообразователя.

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.

Таким образом, химическая связь в комплексных соединениях является обычной ковалентной связью, достаточно прочной и энергетически выгодной.

Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально.

Так, для элементов II периода возможна гибридизация только  $s$ - и  $p$ -орбиталей. К числу таких комплексных соединений относятся, например:  $K_2[BeF_4]$  и  $K_2[Be(SO_4)_2]$ , где комплексообразователь находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации.

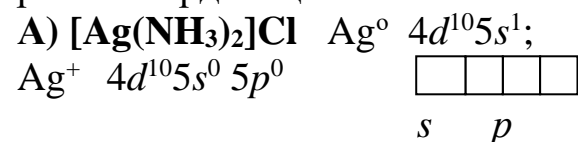
Для элементов III–VI периодов в гибридизации принимают участие и  $d$ -орбитали (III – V периоды) ( $dsp^2$ ,  $d^2sp^3$ ,  $sp^3d$ ,  $sp^3d^2$  и  $sp^3d^3$ ), а в



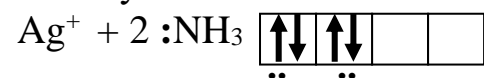
VI–VII периодах к ним присоединяются и  $f$ -орбитали.

Таким образом, у элементов каждого нового периода сохраняются возможности комплексообразования предыдущего периода и появляются новые и соответственно растет максимально возможное координационное число элемента - комплексообразователя.

Ниже выборочно приведены примеры различных типов гибридизации комплексообразователей по мере их усложнения и роста координационного числа.

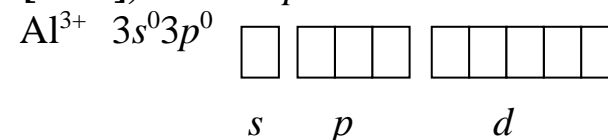
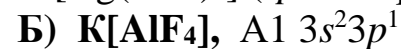


Видно, что  $s$ - и  $p$ -орбитали у иона серебра свободны. Аммиак имеет валентную неподеленную пару электронов ( $:\text{NH}_3$ ), которая может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи между ионом серебра и молекулами аммиака.

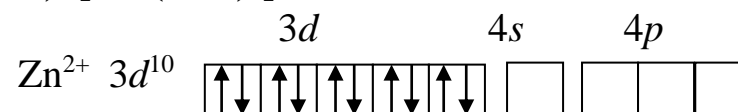
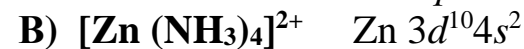
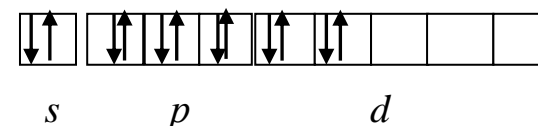


Судя по свободным орбиталям, ион  $\text{Ag}^+$  может образовывать комплексы с КЧ = 2, 3 и 4.

Такие комплексы были получены, но самыми устойчивыми и прочными оказались катионные и анионные комплексы с КЧ = 2  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  и  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]$  ( $sp$  – гибридизация).

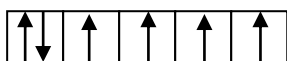
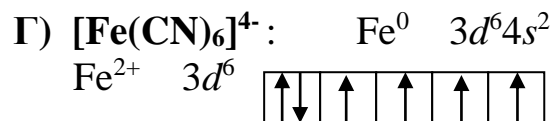
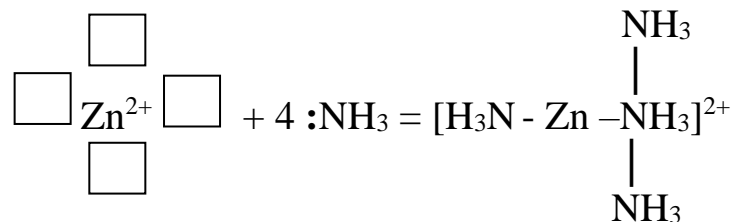


Исходя из представленной электронной конфигурации, максимально возможное значение КЧ может быть равным 4, но у  $\text{Al}$  имеются еще свободные  $3d$ -орбитали. Поэтому у  $\text{Al}$ , наряду с наиболее широко распространенными комплексами с КЧ = 4 (например, типа  $\text{K}[\text{AlF}_4]$ ), существуют соединения в состоянии  $sp^3d^2$  гибридизации с КЧ = 6:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ .

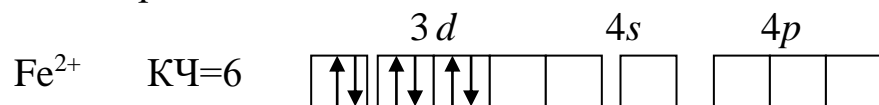


У иона  $\text{Zn}^{2+}$  на внешнем электронном уровне имеются четыре вакантные атомных орбитали. При взаимодействии с молекулами  $\text{NH}_3$ , образуется

диаманитный комплекс с гибридизацией  $sp^3$ :



При образовании иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  имеет место сильное взаимодействие между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{CN}^-$ , поскольку  $\text{CN}^-$  – лиганд сильного поля (см. далее спектроскопический ряд: лиганды сильного и слабого поля). При взаимодействии комплексообразователя с лигандом сильного поля энергии, выделяющейся при образовании соединения, достаточно для спаривания четырех  $3d$ -электронов  $\text{Fe}^{2+}$ , в результате чего образуется низкоспиновый комплекс с координационным числом равным 6:

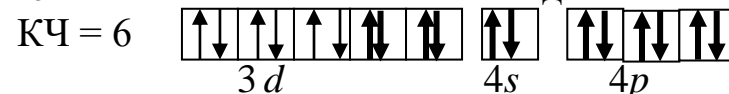


Электронная структура  $\text{CN}^-$ :  $:\text{C} \equiv \text{N}^-$

Неспаренные электроны цианид-ионов заполняют вакантные  $d$ -орбитали иона  $\text{Fe}^{2+}$ .

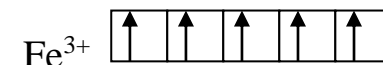
В комплексных соединениях, где лигандом является цианид-ион, комплексообразователь всегда связан с углеродным атомом цианида, а не с атомом азота.

Из приведенной ниже схемы, образование комплекса сопровождается  $d^2sp^3$ -гибридизацией и идет с участием свободных  $d$ -орбиталей предвнешнего слоя. Электронная структура иона  $\text{Fe}^{2+}$  в комплексном ионе выглядит так:



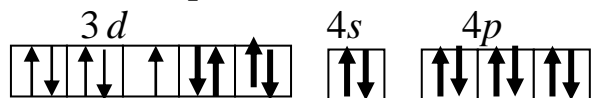
Отсутствие неспаренных электронов на всех уровнях определяет диамагнитные свойства этого комплекса. Комплекс является низкоспиновым, так как на предвнешнем  $3d$ -подуровне собственные электроны железа спарены и их суммарный спин равен нулю.

Если мы имеем цианидный комплекс, образованный ионом  $\text{Fe}^{3+}$ , например,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , то электронная конфигурация  $3d$ -подуровня будет иметь следующий вид:



т.е. в первую очередь снимается электрон с  $3d$ -орбитали, где два электрона спарены, так как его легче снять из-за наличия сил отталкивания.

В присутствии сильного лиганда оставшиеся электроны  $3d$  - подуровня спариваются и получается низкоспиновый комплекс, который из-за наличия одного неспаренного электрона является парамагнитным с КЧ=6:

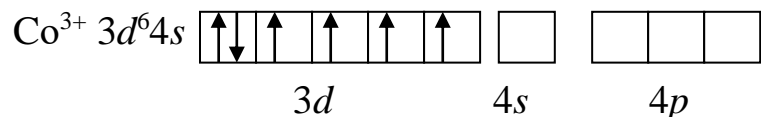


В итоге имеем  $d^2sp^3$ -гибридизацию и октаэдрическое строение внутриорбитального парамагнитного комплекса.

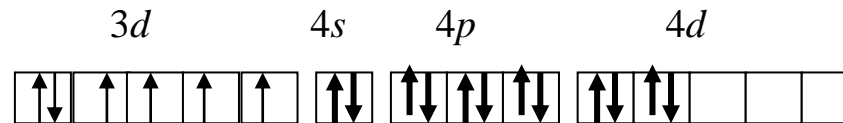
Иная ситуация наблюдается в комплексе  $K_3[CoF_6]$

Д)  $[CoF_6]^{3-}$

Электронная конфигурация  $Co^0 3d^7 4s^2 4p^0$ ,

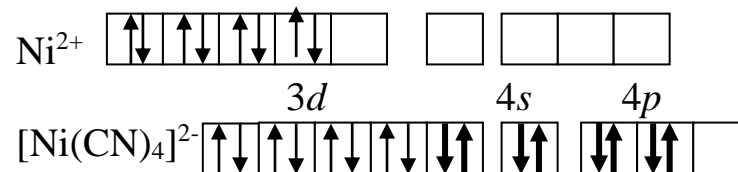


В этом парамагнитном внешнеорбитальном комплексе лигандом выступает лиганд слабого поля  $F^-$ ; по этой причине электроны  $3d$ -подуровня не спариваются и центральный ион имеет  $sp^3d^2$ -гибридизацию и октаэдрическое строение комплекса:



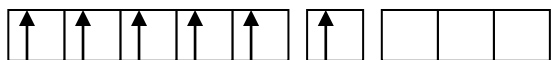
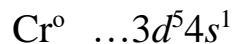
Комплексные соединения с внешней гибридизацией обладают большей химической активностью, чем комплексы с внутренней гибридизацией, так как связь лигандов с комплексообразователем при внешней гибридизации значительно слабее из-за большей длины связи комплексообразователь – лиганд.

Ж)  $[Ni(CN)_4]^{2-} Ni^{2+} \dots 3d^8$ . При образовании иона  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  имеет место сильное взаимодействие между ионами  $Ni^{2+}$  и лигандами  $CN^-$ , поскольку цианид-ион лиганд сильного поля. Выделяющейся энергии достаточно для спаривания двух  $3d$ -электронов  $Ni^{2+}$ .



Как видно в этом случае, имеет место  $dsp^2$ -гибридизация и образуется внутриорбитальный, низкоспиновый диамагнитный комплекс, имеющий структуру плоского квадрата.

### 3) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^0$



$:\text{C}\equiv\text{O}:$  – лиганд сильного поля, и выделение энергии при его присоединении к комплексообразователю достаточно для спаривания  $3d$ -электронов:



В результате образуется низкоспиновое, диамагнитное комплексное соединение с гибридизацией  $d^2sp^3$

### И) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



В этом соединении электроны, несмотря на присутствие лигандов сильного поля, не спариваются. Гибридизация соответствует  $d^2sp^3$  и структура таких комплексов имеет вид:



Низкоспиновые комплексы имеют более прочные связи с лигандами из-за меньшего радиуса комплексного иона и химически менее активны, чем высокоспиновые комплексные соединения.

## ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В теории кристаллического поля (ТКП) химическая связь комплексообразователь – лиганд является электростатической. В соответствии с этой теорией лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (полиэдров) в виде точечных зарядов.

Лиганды как точечные заряды, создают вокруг комплексообразователя электростатическое поле («кристаллическое поле», если рассматривать кристалл комплексного соединения), в котором энергетические уровни комплексообразователя и, прежде всего,  $d$ -подуровни расщепляются на два подуровня  $d_\epsilon$  и  $d_\gamma$  с разницей в энергиях  $\Delta$  - параметр расщепления. Энергия новых энергетических уровней и параметр расщепления зависят от симметрии расположения лигандов

(октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле).

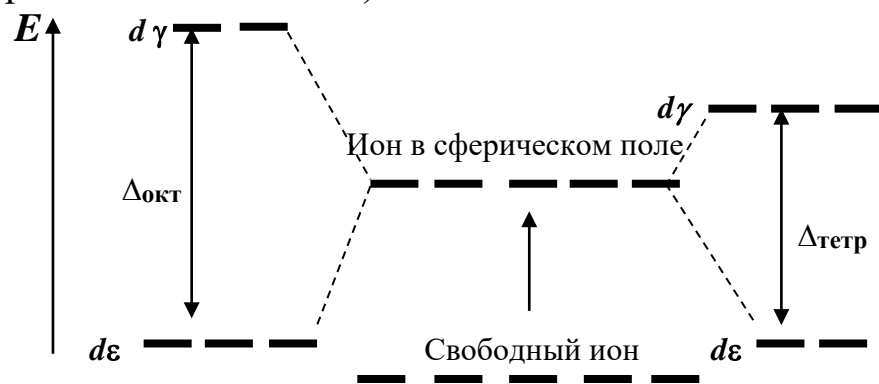


Рис. 1. Диаграммы расщепления  $d$ -орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом полях

Из рис. 1 видно, что энергии на уровнях  $d\varepsilon$  и  $d\gamma$  в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов отличаются, и это сказывается на энергии связи лиганда с комплексообразователем. Для тетраэдрического окружения значение параметра расщепления  $\Delta$  меньше, чем для октаэдрического окружения.

1. **Природа центрального иона.** С увеличением заряда иона комплексообразователя (степени окисления центрального иона) параметр расщепления  $\Delta$  увеличивается, так как это приводит к большему взаимодействию полей.

В подгруппах  $d$  – элементов при переходе от IV к V и, особенно, к VI периодам значение параметра расщепления  $\Delta$  возрастает. Это связано с тем, что с ростом периода взаимное притяжение внешних  $d$  – электронов и ядра ослабевает за счет роста радиуса орбиталей. Электроны становятся более слабо связанными. По этой причине отталкивательное взаимодействие  $d$  – электронов и лигандов возрастает, а, следовательно, возрастает и параметр расщепления.

2. **Природа лигандов.** Для одного и того же комплексообразователя, лиганды по своей силе можно расположить в спектрохимический ряд, в порядке возрастания параметров расщепления:  
 $I^- < Br^- < SCN^- \approx Cl^- < F^- < OH^- \approx ONO_2^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < EDTA < Py \approx NH_3 < En < NO_2^- < CN^- < CO$

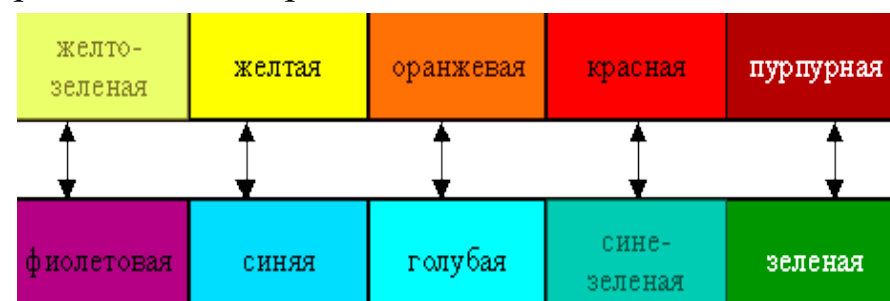
К лигандам слабого поля относятся лиганды от  $I^-$  до  $OH^-$ , а к сильным - в ряду от  $NH_3$  до  $CO$ . Остальные лиганды являются лигандами средней силы.

## ОКРАШИВАЕМОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Многие комплексные соединения в кристаллическом состоянии и водном растворе отличаются яркой окраской. Так, растворы, содержащие  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , окрашены в синий цвет, катионы  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  - в фиолетовый, а катионы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  - в красный. Теория кристаллического поля позволяет объяснить появление той или иной окраски у комплексных соединений.

Если через раствор или кристаллический образец вещества пропускать свет видимой части спектра, то возможны три варианта физического поведения образца: 1) отсутствие поглощения света любой длины волны (образец вещества бесцветен); 2) полное поглощение света во всем интервале длин волн (образец будет казаться черным); 3) поглощение света только определенной длины волны (тогда образец будет иметь цвет, определяемый смесью всех оставшихся не поглощенных длин волн, называемый дополнительным к поглощенному узкому участку спектра).

Таким образом, цвет комплекса определяется длиной волны полос поглощения видимого света. Если поглощается определенная длина волны, то все другие длины волн спектра отражаются и их смешение задает определенный цвет комплексному соединению. На схеме верхний ряд цветов отвечает поглощаемому цвету, а нижний ряд – цвет, который видит наблюдатель:

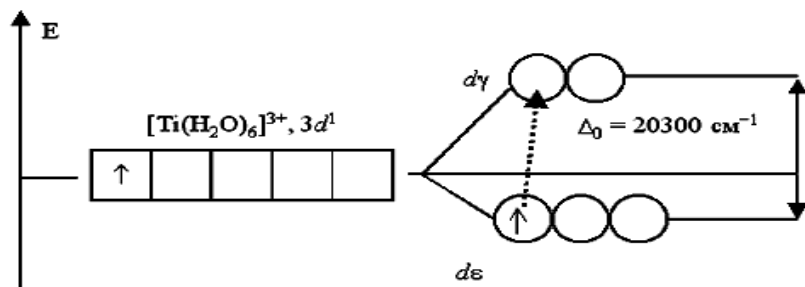


Данная схема позволяет понять, в какой цвет будет окрашен комплекс. Например, данное комплексное соединение поглощает свет в красной области спектра. Отраженные лучи от этого соединения содержат все длины волн, кроме красного диапазона, их смешение дает зеленый или сине-зеленый, так называемый дополнительный цвет, который на этой схеме находится напротив красного диапазона. Если соединением поглощается желтый цвет, то мы

имеем синюю или фиолетовую окраску комплекса.

Поглощение квантов света комплексами объясняется взаимодействием света с электронами, находящимися на  $d\varepsilon$  - подуровне, сопровождаемое их переходом на вакантные орбитали более высокого  $d\gamma$  - подуровня.

Например, при пропускании света через водный раствор, содержащий катионы гексаакватитана(III)  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , обнаруживается полоса поглощения света в желто-зеленой области спектра ( $20300 \text{ см}^{-1}$ ). Это связано с переходом единственного электрона комплексобразователя с  $d\varepsilon$  - АО на  $d\gamma$ -подуровень:



Комплексы неокрашены в двух случаях:

- комплексобразователь не имеет  $d$  - орбиталей;
- все  $d$  - орбитали заполнены спаренными электронами.

## Примеры ответов на типовые вопросы

**Вопрос 1.** При действии на 1 М раствор  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  нитратом серебра (I) в осадок выпадает 3 моля  $\text{AgCl}$ . Каковы координационная формула этой соли, степень окисления и КЧ комплексобразователя? Дайте номенклатурное название соли.

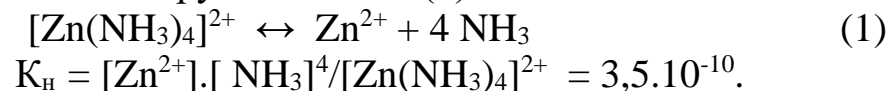
Вследствие прочности внутренней сферы комплексного иона, без ее разрушения можно осадить только  $\text{Cl}^-$  - ионы, находящиеся во внешней сфере, т.е. координационная формула комплексной соли  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . Ее диссоциация на внешнюю и внутреннюю сферы происходит полностью:  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 3\text{Cl}^-$ , заряд сферы складывается из заряда (степени окисления) комплексобразователя и лигандов, т.е. степень окисления  $\text{Cr} = +3$ .

Координационное число определяется числом  $\sigma$ -связей комплексобразователя и для монодентатных лигандов совпадает с их числом.  $\text{NH}_3$  – монодентатный лиганд, поэтому координационное число (КЧ)  $\text{Cr}(\text{III}) = 6$ . Название комплексного соединения  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  - хлорид гексаамминхрома (III).

**Вопрос 2:** Определить степень диссоциации иона  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и концентрацию ионов комплексообразователя в 0,1 М растворе сульфата тетраамминцинка  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , если константа нестойкости иона тетраамминцинка  $K_{\text{н}} = 3,5 \cdot 10^{-10}$ . Как изменится степень диссоциации и концентрация ионов цинка в растворе, содержащем избыток аммиака 1 моль/л?

Внешняя и внутренняя сферы любого комплексного соединения сильно различаются по устойчивости. Внешняя сфера диссоциирует в растворе как сильный электролит  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  ( $\alpha = 1$ ).

Внутренняя сфера комплекса более устойчива и подвергается диссоциации как слабый электролит ( $\alpha < 1$ ). Суммарно внутренняя сфера диссоциирует по схеме (1):



Степень диссоциации комплексного иона  $\alpha = C_{\text{дис}}/C_{\text{к}}$ , где  $C_{\text{дис}}$  - количество подвергнувшихся диссоциации комплексных ионов, а  $C_{\text{к}}$  - концентрация комплексного иона в растворе.

Для комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   $\alpha = [\text{Zn}^{2+}] / C_{\text{к}}$ . В момент равновесия концентрации компонентов равновесия (1) равны:  $[\text{Zn}^{2+}] = \alpha \cdot C_{\text{к}}$ ;  $[\text{NH}_3] = 4\alpha \cdot C_{\text{к}}$ ;

31

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = (1 - \alpha) \cdot C_{\text{к}}$ , но так как  $\alpha \ll 1$ , то  $(1 - \alpha) \approx [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \approx C_{\text{к}}$ .

Отсюда  $K_{\text{н}} = \alpha \cdot C_{\text{к}} \cdot (4\alpha \cdot C_{\text{к}})^4 / C_{\text{к}} = 4^4 \cdot \alpha^5 \cdot C_{\text{к}}^4$ , так как  $C_{\text{к}} = 0,1$  м/л,  $\alpha = 2,7 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Если раствор содержит избыток аммиака (лиганда), то общая концентрация аммиака в растворе будет равна  $C = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_3]_{\text{изб}}$ , но так как концентрация аммиака накопленного в результате диссоциации комплексного иона много меньше  $[\text{NH}_3]_{\text{изб}}$ , то принимаем  $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{\text{изб}} = 1$  м/л. Тогда  $K_{\text{н}}$  иона  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  запишется:  $K_{\text{н}} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4 / [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;  $[\text{Zn}^{2+}] \cdot [1]^4 / 0,1 = 3,5 \cdot 10^{-10}$ , отсюда  $[\text{Zn}^{2+}] = 3,5 \cdot 10^{-11}$  м/л, и  $\alpha = 3,5 \cdot 10^{-11} / 0,1 = 3,5 \cdot 10^{-10}$ .

При избытке лиганда равновесие (1) сдвигается влево и степень диссоциации комплекса сильно уменьшается.

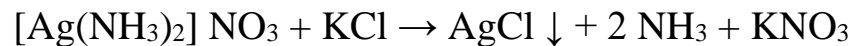
**Вопрос 3.** Какими методами можно разрушить комплексное соединение? Сколько молей  $\text{NH}_3$  должно содержаться в 1 л 0,1 М  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$  ( $K_{\text{н}} = 5,9 \cdot 10^{-8}$ ), чтобы прибавление 0,1 моля  $\text{KCl}$  не вызвало бы выпадения осадка  $\text{AgCl}$ ?

а) комплексные соединения можно разрушить следующими методами:

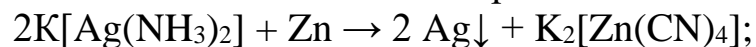
- переводом комплексообразователя в трудно растворимое соединение:

32





- вытеснением комплексообразователя:

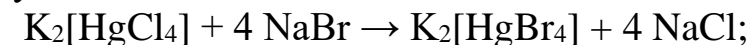


- термическим разложением комплекса:



- замещением лигандов с образованием более

устойчивого комплекса:



$$K_{\text{H}} = 6 \cdot 10^{-17}$$

$$K_{\text{H}} = 2 \cdot 10^{-22}$$

б)  $\text{AgCl}$  в случае реакции "а" выпадает при условии  $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \geq \text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,6 \cdot 10^{-10}$ . Учитывая, что по условию задачи концентрация  $[\text{Cl}^-] = 0,1$  моль/л ( $\text{KCl}$  – сильный электролит и  $\alpha=1$ ), то осадок выпадет при содержании  $[\text{Ag}^+] = \text{PP}_{\text{AgCl}}/[\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}/0,1 = 1,6 \cdot 10^{-9}$  моль/л.

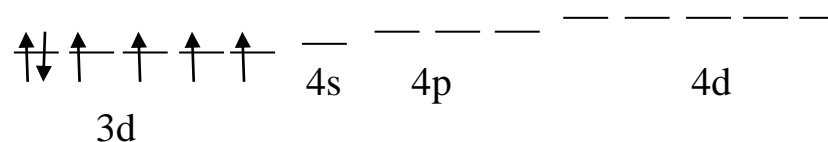
Зная это, определим концентрацию  $\text{NH}_3$ , при которой концентрация  $[\text{Ag}^+] = 1,6 \cdot 10^{-9}$  моль/л.

$$K_{\text{H}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] = 1,6 \cdot 10^{-9} \cdot [\text{NH}_3]^2 / 0,1 = 5,9 \cdot 10^{-8}.$$

Отсюда,  $[\text{NH}_3] = 1,92$  моль/л.

**Вопрос 4.** Какие валентные орбитали атома  $\text{Fe}(\text{II})$  принимают участие в образовании  $\sigma$ -связей в ионах  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{FeF}_6]^{4-}$ ? Каковы типы гибридизации валентных АО и пространственная структура этих ионов? Попробуйте оценить реакционную способность этих комплексных

ионов и их магнитные свойства; высоко- или низкоспиновыми они являются?



Ион железа (II) имеет электронную конфигурацию валентных электронов  $3d^6$ . При образовании  $\sigma$ -связей в комплексах, согласно методу ВС, имеет место донорно-акцепторное взаимодействие с цианид ионами, которые являются лигандами сильного поля, что приводит к спариванию  $3d$ -электронов. В этом случае шесть несвязанных электронных пар  $\text{CN}^-$  заполняют оставшиеся свободными  $3d$ -,  $4s$ - и  $4p$ -орбитали, подвергаясь  $d^2sp^3$ -гибридизации (внутриорбитальная гибридизация). В целом комплекс  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  не содержит неспаренных электронов, поэтому является диамагнитным и низкоспиновым.

При образовании  $[\text{FeF}_6]^{4-}$  вследствие слабого поля  $\text{F}^-$ -лигандов спаривания  $3d$ -электронов не происходит ( $\Delta < P$ ) и неподеленные пары электронов лигандов располагаются на  $4s$ -,  $4p$ - и  $4d$ -орбиталях железа. В результате имеем

$sp^3d^2$  - внешне-орбитальную высокоспиновую гибридизацию. Наличие неспаренных электронов приводит к возникновению парамагнитных свойств комплекса.

Реакционная способность любого комплексного соединения определяется скоростью обмена лигандов на другие молекулы или ионы. Обмену лигандов благоприятствует «внешнеорбитальная» гибридизация, так как в этом случае связь комплексообразователя с лигандами слабее, чем при наличии «внутриорбитальной» гибридизации.

### Вариант 1

1. В растворе комплексной соли  $CoCO_3Cl \cdot 4NH_3$  обнаружены два иона, один из которых  $Cl^-$ . Каковы координатная формула этой соли, степень окисления и координационное число центрального атома?

- 1)  $[Co(NH_3)_4Cl]CO_3$ ; +3; 4. 2)  $[CoCO_3Cl(NH_3)_4]$ ; +2; 6. 3)  $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ ; +3; 6. 4)  $[CoCO_3Cl] \cdot 4NH_3$ ; +2; 5. 5)  $[Co(NH_3)_4CO_3Cl] \cdot 2NH_3$ ; +3; 5.

2. Какое название соответствует комплексной соли  $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ ?

1. Акваамминкобальта(II)-хлорид; 2. Пентааммин-аквакобальта(II) – хлорид; 3. Хлорид пентааквакобальта(II); 4. Хлорид пентааммин-аквакобальта

(III); 5. Хлорид пентааммин-аквакобальта(II).

3. Какие валентные орбитали атома кобальта (III) принимают участие в образовании связей в ионе  $[Co(CN)_6]^{3-}$ ? Каковы тип гибридизации валентных орбиталей и пространственная структура этого иона?

1.  $sp^3 \leftrightarrow$  тетраэдр. 2.  $sdp^3 \leftrightarrow$  тригональная пирамида. 3.  $d^2sp^3 \leftrightarrow$  октаэдр. 4.  $sp^3d \leftrightarrow$  квадратная пирамида. 5.  $sp^3d^2 \leftrightarrow$  октаэдр.

4. Какие из следующих комплексных соединений не окрашены:

- I -  $[Cr(NH_3)_2(H_2O)(NO_3)_3]$ ; II -  $Na[Ag(NO_2)_2]$ ; III -  $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ ?

### Варианты ответов

1	2	3	4	5
I	II, III	II	I, II	все

5. Какие из приведенных соединений являются двойными солями:

- I -  $K_2[ZnCl_4]$ ; II -  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ ; III -  $K_2[Zn(OH)_4]$ , если  $K_n$  соответственно равны: 33,0;  $3,5 \cdot 10^{-10}$  и  $3,6 \cdot 10^{-16}$ ? Какова концентрация ионов цинка (в моль/л) в 0,1 М растворе тетрагидроксоцинката калия, содержащем избыток 0,1 моль/л КОН?

Варианты ответов:

36

1	2	3	4	5
I $3,6 \cdot 10^{-13}$	II $5 \cdot 10^{-12}$	III $10^{-10}$	I,II $7,8 \cdot 10^{-12}$	Все три: $10^{-16}$

### Вариант 2

1. При действии на 1 М раствора  $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  нитратом серебра (I) в осадок выпадет 2 моля хлорида серебра. Какова координационная формула и название комплексной соли?

1)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3]\text{Cl}$  хлорид тетраамминхлороплатина (II); 2)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4]$  тетрахлорид тетраамминплатины(II); 3)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4]$  хлорид тетраамминплатины(IV); 4)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  хлорид дихлоро-тетраамминплатины(IV); 5)  $[\text{PtCl}_4] \cdot 4\text{NH}_3$  тетраамминотетрахлороплатина (IV).

2. Ион  $\text{Be}^{2+}$  является более типичным комплексообразователем, чем остальные элементы ПА группы? Чем это обусловлено? 1. Меньшим радиусом катиона бериллия; 2. Большим радиусом катиона бериллия; 3. Меньшим зарядом катиона бериллия; 4. Большим зарядом катиона бериллия; 5. Большим поляризующим действием катиона бериллия.

3. Какие орбитали атома кобальта (III) принимают участие в образовании  $\sigma$ -связей в ионе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ? Каков тип гибридизации валентных орбиталей и пространственная структура этого иона?

1.  $d^2sp^3$ , октаэдр; 2.  $sp^3d^2$ , октаэдр; 3.  $sp^3d$ , квадратная пирамида; 4.  $dsp^3$ , тригональная пирамида; 5.  $sp^3$ , тетраэдр.

4. Даны параметры расщепления комплексных ионов никеля (II):

ион	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{NiF}_6]^{4-}$	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$
$\Delta, \text{cm}^{-1}$	8500	10800	2300	2200

Составьте спектрохимический ряд лигандов.

1)  $\text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3$ ; 2)  $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{F}^- < \text{Cl}^-$ ;  
3)  $\text{H}_2\text{O} < \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{NH}_3$ ; 4)  $\text{F}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{Cl}^-$ ;  
5)  $\text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{F}^- < \text{NH}_3$ .

5. Возможно ли взаимодействие между растворами  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$  и  $\text{KBr}$  и почему? 1) невозможно, так как  $K_{\text{H}}[\text{HgJ}_4]^{2-} > K_{\text{H}}[\text{HgBr}_4]^{2-}$ ; 2) возможно с образованием  $\text{HgJ}_2$ ; 3) невозможно, так как  $K_{\text{H}}[\text{HgJ}_4]^{2-} < K_{\text{H}}[\text{HgBr}_4]^{2-}$ ; 4) возможно с образованием  $\text{K}_2[\text{HgBr}_4]$ ; 5) возможно, но только при сплавлении.

### Вариант 3

1. Какая формула соответствует названию: гексахлороплатинат (IV) аммония? Каковы координационное число и заряд центрального иона-комплексобразователя?

- 1)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_6]$ ; 7; 2; 2)  $\text{NH}_4[\text{PtCl}_6]$ ; 6; 2;
- 3)  $\text{NH}_4[\text{PtCl}_5]\text{Cl}$  5; 4; 4)  $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6]$ ; 6; 4;
- 5)  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ ; 6; 4.

2. Какую изометрию проявляет комплексное соединение состава  $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ ?

1-геометрическую; 2-ионизационную; 3-координационную; 4-геометрическую и ионизационную; 5 - все три.

3. Какие валентные орбитали атома никеля (II) принимают участие в образовании  $\sigma$ -связей в ионе  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ? Каков тип гибридизации валентных орбиталей и пространственная структура этого иона?

- 1)  $sp^3$ ; квадрат; 2)  $dsp^2$ ; квадрат; 3)  $dsp^2$ ; тетраэдр;
- 4)  $sp^3$ ; тетраэдр; 5)  $dsp^3$ ; квадратная пирамида;

4. Как распределены d-электроны в октаэдрическом ионе  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  если  $\text{H}_2\text{O}$  является лигандом слабого поля?

- 1)  $d_{\varepsilon}^3 d_{\gamma}^0$ ; 2)  $d_{\varepsilon}^2 d_{\gamma}^1$ ; 3)  $d_{\varepsilon}^1 d_{\gamma}^2$ ; 4)  $d_{\varepsilon}^2 d_{\gamma}^2$ ; 5)  $d_{\varepsilon}^0 d_{\gamma}^3$

5. Какими из перечисленных способов можно разрушить комплекс  $[\text{Fe}(\text{CNS})_4]^{-1}$ : I – разбавить водой; II – добавить аммиака; III – добавить цианид калия; IV – добавить фторид калия?

Ответы: 1 - I; 2 - II; 3 - III; 4 - III,IV; 5 - IV.

### Вариант 4

1. Каковы координационная формула, номенклатурное название, координационное число и степень окисления комплексобразователя желтой кровяной соли?

- 1)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; гексацианоферрат(III) калия; 6; 3;
- 2)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; гекса-цианоферрат (II) калия; 6; 3;
- 3)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; гексацианоферрат(II) калия; 6; 2;
- 4)  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; гексацианоферрат(III) калия; 6; 2;
- 5)  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ; гексацианоферрат(III) калия; 6; 3.

2. Какие из ионов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ) проявляют наибольшую электроноакцепторную способность и чем это обусловлено?

- 1)  $\text{Co}^{2+}$  - меньшим радиусом катиона; 2)  $\text{Fe}^{2+}$  - меньшим зарядом катиона; 3)  $\text{Co}^{3+}$  - большим радиусом катиона; 4)  $\text{Co}^{3+}$  - меньшим радиусом, большим зарядом катиона; 5)  $\text{Fe}^{3+}$  - меньшим радиусом, большим зарядом катиона.

3. Какие валентные орбитали иона кобальта (III) принимают участие в образовании  $\sigma$ -связей в ионе

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ? Каковы тип гибридизации валентных орбиталей и пространственная структура этого иона?

1)  $sp^3d^2$ ; октаэдр; 2)  $sp^3$ ; тетраэдр; 3)  $d^2sp^2$ ; октаэдр; 4)  $dsp^3$ ; тригональная пирамида; 5)  $d^2sp^3$ ; октаэдр.

4. Какова степень диссоциации комплексного иона в 0,1 М растворе сульфата тетраамминмеди (II)?  $K_H=9,33 \cdot 10^{-13}$ .

1)  $6 \cdot 10^{-2}$ , 2)  $1,2 \cdot 10^{-4}$ , 3)  $8,2 \cdot 10^{-3}$ , 4)  $5 \cdot 10^{-8}$ , 5) 0,2

5. Как можно разделить смесь иодида и хлорида серебра (I) и на чем это разделение основано?

1) добавить кристаллы  $\text{AgI}$  и  $\text{AgCl}$  в горячую воду, что позволит растворить одну из солей;  
2) прокалить смесь, что позволит разложить одну из солей; 3) обработать раствором аммиака, что приведет к образованию растворимого амминокомплекса серебра(I) из  $\text{AgCl}$ ;  
4) обработать раствор светом; 5) разделить смесь нельзя. 6. Обработать раствором аммиака с образованием амминокомплекса серебра (I) из  $\text{AgI}$ .

### Вариант 5

1. Какова степень окисления и КЧ комплексообразователя в соединениях:

I- $[\text{Ni}(\text{En})_3]\text{Cl}_2$ , II-  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , III- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ ?

1) I – 2. 6; II – 3. 6; III – 3. 6;

2) I – 2. 3; II – 3. 3; III – 3. 6;

41

3) I – 3. 6; II – 3. 6; III – 2. 6; 4) I – 2. 6; II – 3. 3; III – 3. 6; 5) I – 2. 3; II – 3. 3; III – 3. 6. En - этилендиамин

2. Какой комплекс, парамагнитный  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  или диамагнитный  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  менее химически реакционноспособен?

1)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , так как размер лиганда больше;  
2)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , так как размер лиганда больше;  
3) реакционная способность близка;

4)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , так как  $\sigma$  - связи более прочные из – за внутриорбитальной гибридизации АО;

5)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , так как  $\sigma$  – связи более прочны из – за внутриорбитальной гибридизации АО.

3. Какие из комплексов являются высокоспиновыми:

I –  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , II –  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , III –  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ?

1) все три; 2) II, III; 3) I, II; 4) I, III; 5) все низкоспиновые.

4. Константа нестойкости иона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  составляет  $8 \cdot 10^{-22}$ . Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,01 М растворе комплексного соединения  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , содержащем, кроме того, 0,05М  $\text{NaCN}$  в литре раствора.

1)  $4 \cdot 10^{-5}$ , 2)  $2 \cdot 10^{-16}$ , 3)  $3 \cdot 10^{-21}$ , 4)  $5 \cdot 10^{-8}$ , 5)  $0,5 \cdot 10^{-10}$ .

5. Какие из перечисленных трудно растворимых в воде гидрооксидов растворяются в щелочах и почему?

42

I – Al(OH)<sub>3</sub>; II – Zn(OH)<sub>2</sub>; III – Ca(OH)<sub>2</sub>.

- 1) Все три, так как являются кислотными гидроксидами.
- 2) I, II, так как являются амфотерными гидроксидами, образуя гидрокомплексы.
- 3) I, так как является амфотерным гидроксидом.
- 4) II - по той же причине.
- 5) III, так как является основным гидроксидом.

### Вариант 6

1. Каковы формулы и названия комплексных ионов кобальта (III) с лигандами: C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (к.ч.=6)?

- 1) [Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> гексаоксалатокобальтат (III) – ион.  
[Co(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> гексатиосульфатокобальтат(III) – ион.
- 2) [Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> триоксалатокобальтат (III) – ион.  
[Co(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> тритиосульфатокобальтат (III)– ион.
- 3) [Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> тетраоксалатокобальтат (III) – ион.  
[Co(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> тетратиосульфатокобальтат (III)– ион.
- 4) [Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> триоксалатокобальтат (III) – ион.  
[Co(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> тритиосульфатокобальтат(III)– ион.
- 5) [Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]<sup>9-</sup> гексаоксалатокобальтат (III)– ион.  
[Co(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>9-</sup> гексатиосульфатобальтат (III)– ион.

2. Какой из ионов более устойчив [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (I) или [FeF<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (II) и почему?

1. II - так как образует более прочные σ – связи за счет внутриорбитальной гибридизации АО.

2. Реакционные способности комплексов близки.

- 3) I - так как размер лиганда больше
- 4) I - так как образует более прочные σ – связи за счет внутриорбитальной гибридизации АО.
- 5) I - так как размер лиганда больше.

3. Какие валентные орбитали марганца (IV) принимают участие в образовании σ – связей в ионе MnCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>? Каков тип гибридизации валентных орбиталей атома марганца (IV)?

1. sp<sup>3</sup>; 2. d<sup>3</sup>s; 3. d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>; 4. sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>; 5. d<sup>3</sup>sp<sup>3</sup>

4. Какие из ионов являются окрашенными:

Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> (I), Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> (II), Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> (III)?

- 1) I, II, III; 2) I, II; 3) II, III; 4) I, III; 5) окрашенных ионов нет.

5. Возможно ли протекание реакции

K[Ag(CN)<sub>2</sub>] + 2 KCl → K[AgCl<sub>2</sub>] + 2KCN и почему?

- 1) нет, так как K<sub>н</sub> [Ag(CN)<sub>2</sub>] < K<sub>н</sub> [AgCl<sub>2</sub>];
- 2) нет, так как KCN подвергается гидролизу;
- 3) да, так как K<sub>н</sub> [AgCl<sub>2</sub>] > K<sub>н</sub> [Ag(CN)<sub>2</sub>]
- 4) нет, так как хлоридные комплексы серебра (I) не образует;
- 5) да, но только в твердой фазе.

### Вариант 7

1. Какова формула гексацианоферрата (II) калия? Каковы координационное число и степень окисления комплексообразователя?

1.  $K_2[Fe(NCS)_6]$ ; 6; 2;
2.  $K_4[Fe(CN)_6]$ ; 6; 3;
3.  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; 6; 2;
4.  $K_2[Fe(CN)_5CO]$ ; 6; 2;
5.  $K_4[Fe(CN)_6]$ ; 6; 2.

2. При действии на 1M раствор  $PtCl_4 \cdot 6NH_3$  нитрата серебра в осадок выпадает четыре моля хлорида серебра (I). Установить состав внутренней сферы комплексного иона и формулу соли. Ответ обосновать.

1.  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ ;
2.  $[Pt(NH_3)_6Cl]Cl_3$ ;
3.  $[Pt(NH_3)_6Cl_2]Cl_2$ ;
4.  $[Pt(NH_3)_6Cl_3]Cl$ ;
5.  $[PtCl_4](NH_3)_6$ .

3. Комплексное диамагнитное соединение  $Fe(CO)_5$  имеет структуру тригональной бипирамиды. Какие валентные орбитали атома железа принимают участие в образовании  $\sigma$  – связей и каков тип их гибридизации?

1.  $d^2sp^3$ ;
2.  $dsp^3$ ;
3.  $sp^3d$ ;
4.  $sp^3d^2$ ;
5.  $sp^3d$

4. Как распределены d-электроны в тетраэдрическом комплексном ионе  $[NiCl_4]^{2-}$ ?

1.  $d\epsilon^6d\gamma^2$ ;
2.  $d\gamma^4d\epsilon^4$ ;
3.  $d\epsilon^4d\gamma^4$ ;
4.  $d\epsilon^2d\gamma^4$ ;
5.  $d\gamma^6d\epsilon^2$

45

6. Сколько молей аммиака должно содержаться в 1л 0,1M раствора  $[Ag(NH_3)_2]NO_2$ , чтобы прибавление 1,5 г хлорида калия к 1 л раствора не вызвало выпадения осадка  $AgCl$ ?

$K_n [Ag(NH_3)_2]^+ = 5.9 \cdot 10^{-8}$ ;  $Pr_{AgCl} = 1.6 \cdot 10^{-10}$   
1) 0.86; 2) 1.0; 3) 2.0; 4) 0.54; 5) 1.25.

### Вариант 8

1. Какова формула хлорида тетраамминдихлороплатины (IV)? Каковы координационное число и степень окисления комплексообразователя?

- 1)  $[Pt(NH_3)_6Cl_4]$ ; 6; 4;
- 2)  $[Pt(NH_3)_5Cl_4]Cl$ ; 6; 4;
- 3)  $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ ; 6; 4;
- 4)  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ ; 4; 4;
- 5)  $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ ; 6; 2.

2. сколько геометрических изомеров имеет октаэдрическое комплексное соединение состава  $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ ?

- 1) 0;
- 2) 1;
- 3) 2;
- 4) 3;
- 5) 4.

3. Какова структура тетракарбонила никеля, если известно, что это низкоспиновый диамагнитный комплекс? 1) квадратная; 2) пирамидальная; 3) октаэдрическая; 4) тетраэдрическая; 5) тригонально-бипирамидальная.

4. Какие из перечисленных акваионов окрашены:  $[Cu(H_2O)_4]^+$  (I),  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  (II),  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  (III)?

- 1) I;
- 2) II;
- 3) III;
- 4) I, II;
- 5) II, III

46

5. Как можно получить тетраидомеркурат (II) калия?

- 1) растворить Hg в KJ; 2) взаимодействием J и Hg;
- 3) взаимодействием соли ртути (II) в избытке KJ;
- 4) из иодида ртути и любой соли калия.
- 5) получить нельзя вследствие непрочности соединения.

### Вариант 9

1. Какова формула комплексного соединения состава  $\text{Co}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ , если координационное число комплексообразователя равно шести?

1.  $\text{K}_2\text{Co}[\text{K}(\text{CN})_6]$ ; 2.  $\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_5]\text{CN}$ ; 3.  $[\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ ;
4.  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ; 5.  $\text{Co}[\text{K}_3(\text{CN})_6]$ .

2. Какая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{H}_2\text{PF}_6$  более сильная и почему:

1. I - так как является трехосновой.
  2. II - так как является одноосновой.
  3. II - так как является комплексным соединением с протоном во внешней сфере.
  4. I - так как связи в молекуле ионные.
  5. I и II близки по силе.
3. Какие орбитали платины участвуют в образовании химической связи в хлориде тетраамминплатины (II)? Каков тип гибридизации орбиталей комплексообразователя и структура

комплексного иона?

1.  $d^2sp^2$  - квадрат; 2.  $d^2sp^3$  - октаэдр;
3.  $sp^3$  - квадратная пирамида; 4.  $sp^3$  - квадрат;
5.  $sp^3d^2$  - октаэдр.

4. Даны параметры расщепления в поле лигандов  $\Delta$ , определенные спектроскопически, для комплексов хрома (III):

	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{CrF}_6]^{3-}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
$\Delta, \text{cm}^{-1}$	26700	15200	17400
	$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	
	17800	21600	

Составьте спектрохимический ряд лигандов.

- 1)  $\text{F}^- < \text{CN}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{NH}_3$ ; 2)  $\text{CN}^- < \text{NH}_3 < \text{NCS}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{F}^-$ ; 3)  $\text{H}_2\text{O} < \text{FCN}^- < \text{NCS}^- < \text{NH}_3$ ;
- 4)  $\text{F}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{NCS}^- > \text{NH}_3 > \text{CN}^-$ ;
- 5)  $\text{CN}^- > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^-$ .

5. Сколько ионов цинка находится в литре 0,05 M раствора  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$  ( $K_{\text{H}} = 1.3 \cdot 10^{-17}$ ), содержащем, кроме того, 0,05 моля KCN? Степень диссоциации KCN принять равной 1;

- 1)  $6,3 \cdot 10^{10}$ ; 2)  $1 \cdot 10^{13}$ ; 3)  $9 \cdot 10^{11}$ ; 4) 0,1; 5)  $2 \cdot 10^{22}$ .

### Вариант 10

1. Назовите соединение, которое получается при взаимодействии  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  и KCN, если координационное число железа (II) равно шести?



- 1) цианид железа (III); 2) гексароданоферрат(II) калия;
- 3) цианид гексароданожиелеза(II);
- 4) гексацианоферрат(II) калия;
- 5) гексацианожиелезо - калий.

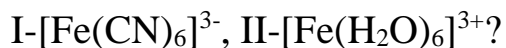
2. Чем можно объяснить многообразие и прочность комплексов иона Cr(III)?

- 1) высоким положительным зарядом иона,
- 2) малым радиусом иона,
- 3) наличием свободных d-орбиталей предвнешнего уровня.
- 4) прочностью  $\sigma$  - связей за счет внутриорбитальной гибридизации АО,
- 5) всеми перечисленными выше причинами.

3. Какие валентные орбитали хрома принимают участие в образовании  $\sigma$  - связей в ионе  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ? Каков тип гибридизации АО атома хрома и структура этого иона?

- 1)  $d^2sp^3$ ; октаэдр;
- 2)  $d^2sp^3$ ; тетраэдр;
- 3)  $sp^3d^2$ ; октаэдр;
- 4)  $d^2sp^3$ ; шестиугольник;
- 5)  $dsp^3$ ; тригональная бипирамида.

4. Каковы магнитные комплексы следующих комплексов:



- 1) оба парамагнитны,
- 2) I - парамагнитен, II - диамагнитен,
- 3) II - парамагнитен, I - диамагнитен,
- 4) Оба диамагнитны,
- 5) Определить магнитные свойства нельзя.

49

5. Найти массу серебра, находящегося в виде ионов в 0,5 л 0,1М раствора  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  дитиосульфатоаргентата (I) натрия, содержащем, кроме того, 0,1моль/л тиосульфата натрия.  $K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 1,1 \cdot 10^{-22}$ . 1)  $5,9 \cdot 10^{-20}$ ; 2)  $9 \cdot 10^{-11}$ ; 3)  $5 \cdot 10^{-6}$ ; 4)  $1,2 \cdot 10^{-8}$ ; 5)  $6 \cdot 10^{-10}$ .

### Вариант 11

1. При действии на 1 М раствор  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  нитратом серебра осадок не выпадает. Какова координационная формула комплексного соединения?

1.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ;
2.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ;
3.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ;
4.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ;
5.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4$ .

2. Какую изомерию проявляют комплексные соединения:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ ?

- 1) геометрическую;
- 2) ионизационную;
- 3) координационную;
- 4) все три;
- 5) 1 и 2.

3. Какие валентные орбитали атома кобальта принимают участие в образовании  $\sigma$ -связей в ионе  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ? Каковы тип гибридизации АО кобальта и структура этого иона?

- 1)  $dsp^2$ ; квадрат;
- 2)  $sp^3$ ; квадрат;
- 3)  $d^2sp^3$ ; октаэдр;
- 4)  $sp^3$ ; тетраэдр;
- 5)  $sp^3 d^2$ ; октаэдр.

50

4. Какие из перечисленных комплексных соединений парамагнитны: I -  $\text{Na}[\text{AgCl}_2]$ , II -  $\text{Na}_4[\text{NiF}_6]$ , III -  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ?

1) все три; 2) I; 3) I,II; 4) все диамагнитны; 5) II,III.

5. Концентрация ионов серебра в 0,1 М растворе  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$  равна  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Какой должна быть концентрация избыточного аммиака, чтобы  $[\text{Ag}^+]$  уменьшилась в 100 раз?

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

1)  $3 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $2,28 \cdot 10^{-2}$ ; 3)  $4,21 \cdot 10^{-6}$ ; 4)  $5,02 \cdot 10^{-2}$ ; 5)  $4 \cdot 10^{-8}$ .

### Вариант 12

1. Каковы формула и степень окисления комплексообразователя в пентакарбониле железа?

1)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{Cl}_2$ ; 2)  $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ; 3)  $[\text{Fe}(\text{CO})_9]$ ; 0; 4)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ; 0; 5)  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ ; 2.

2. При действии  $\text{BaCl}_2$  на 1 моль раствора соединения  $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  осаждается 1 моль  $\text{BaSO}_4$ . Каково координационное строение соединения?

1)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  ; 2)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ ;  
3)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ Br SO}_4]$ ; 4)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Br SO}_4$ ;  
5)  $[\text{CoBrSO}_4] \cdot 5\text{NH}_3$ .

3. Какие валентные орбитали атома меди принимают участие в образовании  $\sigma$ -связей в ионе  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ?

51

Каков тип гибридизации АО меди и структур этого иона?

1)  $dsp^2$ ; квадрат; 2)  $sp^3$ ; тетраэдр; 3)  $dsp^3$ ; треугольная бипирамида; 4)  $sp^3$ ; квадрат; 5)  $sp^3d^2$ ; октаэдр.

4. Как распределены d-электроны по орбиталам центрального атома в октаэдрическом комплексе  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  и почему? 1.  $d\varepsilon^2d\gamma^1$ ; 2.  $d\varepsilon^1d\gamma^2$ ; 3.  $d\varepsilon^3d\gamma^0$ ; 4.  $d\varepsilon^2d\gamma^2$ ; 5.  $d\varepsilon^0d\gamma^3$ .

5. Почему  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  хорошо растворяются в растворе  $\text{KCN}$ , а в растворе аммиака растворяются лишь  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  ?

1) потому, что  $\text{KCN}$  более сильный электролит, чем аммиак; 2) так как  $K_{\text{H}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \ll K_{\text{H}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ; 3) так как  $\text{PP}_{\text{AgI}} \ll \text{PP}_{\text{AgCl,AgBr}}$ ; 4) так как аммиачные комплексы могут содержать во внешней сфере только хлорид или бромид-ионы; 5) так как  $\text{PP}_{\text{AgI}} \ll \text{PP}_{\text{AgCl,AgBr}}$ , а  $K_{\text{H}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \ll \ll K_{\text{H}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

### Вариант 13

1. Каковы координационная формула, степень окисления и координационное число комплексообразователя в тетрагидросокупрате (II) калия?

1)  $\text{K}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ ; 3; 4; 2)  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ ; 2; 4;  
3)  $\text{K}_4[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ ; 0; 4; 4)  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ ; 4; 4;

52

5)  $K_3[Cu(OH)_6]$ ; 3; 6.

2. Какие валентные орбитали атома никеля (II) принимают участие в образовании  $\sigma$  - связей в ионе  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ , если ион диамагнитен? Каков тип гибридизации АО комплексобразователя и структура данного иона?

1)  $sp^3$ ; квадрат; 2)  $sp^3d$ ; квадрат; 3)  $sp^3$ ; тетраэдр; 4)  $dsp^2$ ; тетраэдр; 5)  $dsp^2$ ; квадрат.

3. Как распределены валентные электроны иона комплексобразователя Fe (II) по d – орбиталям в низкоспиновом комплексе?

1)  $d\varepsilon^4d\gamma^2$ ; 2)  $d\varepsilon^2d\gamma^4$ ; 3)  $d\varepsilon^3d\gamma^3$ ; 4)  $d\varepsilon^6d\gamma^0$ ; 5)  $d\varepsilon^0d\gamma^6$ .

4. Какова концентрация лиганда (моль/л) в 0,1 М растворе  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ?  $K_n [Cu(NH_3)_4]^{2+} = 2,2 \cdot 10^{-13}$

1)  $5 \cdot 10^{-5}$ ; 2)  $6,1 \cdot 10^{-4}$ ; 3)  $6,2 \cdot 10^{-2}$ ; 4)  $2,4 \cdot 10^{-3}$ ; 5)  $2,2 \cdot 10^{-10}$

5. Какое соединение образуется при растворении платины в «царской водке»?

1)  $PtCl_4$ ; 2)  $H_2[PtCl_4]$ ; 3)  $H_2[PtCl_6]$ ; 4)  $PtCl_2$ ; 5)  $PtO$ .

#### Вариант 14

1. Написать формулы и названия комплексных ионов: комплексобразователь - Zn, координационное число - 4, лиганды -  $NH_3$  и  $OH^-$ .

1)  $[Zn(NH_3)_4]^+$  - тетраамминцинкка-ион;

$[Zn(OH)_4]$  - тетрагидроксоцинкка – ион;

2)  $[Zn(NH_3)_4]^{2-}$  - тетрагидроксоцинккат – ион;

$[Zn(OH)_4]$  - тетраамминцинккат – ион;

53

3)  $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$  - тетраамминцинккат – ион;

$[Zn(OH)_2]^{2-}$  - тетрагидроксоцинккат – ион;

4)  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  - тетраамминцинкка – ион;

$[Zn(OH)_4]^{2-}$  - тетрагидроксоцинккат – ион;

5)  $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$  - гексаамминцинкка – ион;

6)  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  - тетрагидроксоцинккат – ион.

2. Почему раствор соли состава  $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$  не показывает реакции на ионы  $Fe^{2+}$  и  $CN^-$ ?

1) вследствие малой диссоциации солей  $Fe(CN)_2$  и  $KCN$ ; 2) вследствие устойчивости внутренней сферы комплексного соединения  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;

3) в результате полного гидролиза этой соли;

4) вследствие неустойчивости данных ионов в растворе; 5) в результате образования устойчивого комплексного соединения  $K_3Fe[K(CN)_6]$ .

3. Каков тип гибридизации АО атома серебра (I) в ионе  $[Ag(NH_3)_2]^+$  и какова структура этого иона?

1)  $sp^2$  – треугольная; 2)  $dsp^2$  – квадратная;

3)  $sp$  – линейная; 4)  $sp^3$  – тетраэдрическая;

5)  $sp^3d^2$  – октаэдрическая.

4. Сколько молей  $KCN$  должно содержаться в 1 л 0,01 М раствора  $K_2[Ni(CN)_4]$ , чтобы концентрация  $Ni^{2+}$  составляла  $10^{-12}$  моль/л?

$K_n [Ni(CN)_4]^{2+} = 1,1 \cdot 10^{-31}$ .

1)  $2,4 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $5,8 \cdot 10^{-6}$ ; 3)  $3,2 \cdot 10^{-8}$ ; 4) 0,5; 5)  $1,5 \cdot 10^{-10}$ .

54

5. Как можно разрушить комплексное соединение  $K_2[Zn(OH)_4]$ ?

1) прибавить кислоту; 2) добавить аммиак; 3)  $Na_2S$  связать ионы цинка в трудно растворимый сульфид цинка; 4) использовать все приведенные способы; 5) использовать способы 1 и 3.

### Вариант 15

1. Какова координационная формула комплексного неэлектролита триаминтрихлорокобальта (III)?

1)  $[Co(NH_3)_3]Cl_3$ ; 2)  $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ ; 3)  $[CoCl_3].3NH_3$ ; 4)  $[Co(NH_3)_3Cl_2]Cl$ ; 5)  $[Co(NH_3)Cl]Cl_2$ .

2. Какие из приведенных соединений являются двойными солями, если константы нестойкости соответственно равны:

$[ZnCl_4]^{2-}$  10;  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$   $3,5 \cdot 10^{-10}$ ;  $[Zn(CN)_4]^{4-}$   $1,3 \cdot 10^{-17}$ ?

1)  $[ZnCl_4]^{2-}$ ; 2)  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ; 3) все соли; 4) двойных солей нет; 5)  $[Zn(CN)_4]^{4-}$ .

3. Какие валентные орбитали атома кобальта (II) принимают участие в образовании  $\sigma$ -связей в ионе  $[CoBr_4]^{2-}$ ? Каков тип гибридизации АО атома кобальта и какова пространственная структура иона  $[CoBr_4]^{2-}$ ? 1)  $dsp^2$ ; квадрат; 2)  $d^2sp^3$ ; октаэдр; 3)  $sp^3$ ; квадрат; 4)  $sp^2d$ ; квадрат; 5)  $sp^3$ ; тетраэдр.

4. При какой концентрации  $Br^-$  - ионов (моль/л)

55

начнется выпадение осадка  $AgBr$  из 0,1 М раствора  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ , содержащем избыток 1 моль/л аммиака?  $K_n [Ag(NH_3)_2]^+ = 6,0 \cdot 10^{-8}$ ;  $PP_{AgBr} = 6 \cdot 10^{-13}$ .

1)  $10^{-2}$ ; 2)  $5 \cdot 10^{-8}$ ; 3)  $6 \cdot 10^{-3}$ ; 4)  $10^{-4}$ ; 5)  $2 \cdot 10^{-10}$ .

5. Как можно из нитрита серебра (I) получить нитрат диамминсеребра (I)?

1) в присутствии сильного окислителя; 2) прибавляя избыток азотной кислоты; 3) в присутствии избытка аммиака; 4) получить нельзя; 5) в присутствии сильного восстановителя.

### Вариант 16

1. Чему равно координационное число атома кобальта (II) и число  $\sigma$  - связей в тетрабромкобальтате (II) калия?

1) 4; 2) 2; 4; 3) 2; 2; 4) 6; 4; 5) 4; 4.

2. Сколько молей  $AgNO_3$  требуется, чтобы осадить  $Cl^-$  - ионы из 1 моля  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ ?

1) 2; 2) 4; 3) 3; 4) 5; 5) 6.

3. Какова пространственная структура иона  $[Cu(CN)_4]^{3-}$ ?

1) квадратная; 2) квадратная пирамидальная; 3) ромбическая; 4) тетраэдрическая; 5) октаэдрическая.

4. Какие из приведенных комплексных ионов: 1-  $[Cu(NH_3)_2]^+$ ; 2 -  $[Cu(CN)_3]^{2-}$ ; 3 -  $[Cu(CN)_4]^{3-}$  - являются диамагнитными?

56

- 1) 1; 2) 2; 3) 3; 4) все три; 5) нет ни одного.  
 5. Изменение энергии Гиббса для процесса  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$  при 298 К равно 137 кДж/моль. Вычислите  $K_n$  этого комплекса. 1)  $2 \cdot 10^{-11}$ ; 2)  $10^{-24}$ ; 3)  $10^{-12}$ ; 4)  $4 \cdot 10^{-10}$ ; 5)  $2 \cdot 10^{-8}$ .

### Вариант 17

1. Составить формулу ацидокомплексов ванадия (III) с ионами:  $\text{NCS}^-$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $KЧ = 6$ ).

1.  $[\text{V}(\text{CO}_3)_2]^-$ ,  $[\text{V}(\text{NCS})_4]^-$ ; 2.  $[\text{V}(\text{CO}_3)_6]^9$ ,  $[\text{V}(\text{NCS})_6]^{3-}$ ;  
 3.  $[\text{V}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ ,  $[\text{V}(\text{NCS})_3]$ ; 4.  $[\text{V}(\text{NCS})_6]^{3-}$ ,  $[\text{V}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ ;  
 5.  $[\text{V}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$ ,  $[\text{V}(\text{NCS})_4]^-$ .

2. При действии уксусной кислоты на раствор соли состава  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 4\text{NH}_3$  выявлено, что только один нитрит ион разрушается с выделением оксидов азота. Измерение электрической проводимости показало, что соль распадается на два иона. Какова координационная формула этой соли?

1.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_3]$ ; 2.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ ;  
 3.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_3]$ ; 4.  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3] \cdot 4\text{NH}_3$ ;  
 5.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3] \cdot \text{NH}_3$ .

3. Какие валентные орбитали атома меди (I) принимают участие в образовании  $\sigma$ -связей в ионе  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ? Каков тип гибридизации валентных орбиталей атома меди (I) и какова пространственная структура иона?

57

- 1) dsp; квадрат; 2)  $sp^3$ ; тетраэдр; 3)  $dsp^2$ ; квадрат;  
 4) ds; линейная; 5) sp; линейная.

4. Какие из перечисленных комплексов являются парамагнитными: I- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ , II- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , III- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ?

- 1) I; 2) II; 3) III; 4) I,II; 5) все три.

5. При какой концентрации  $S^{2-}$  (моль/л) начинается выпадение осадка CdS из 0,05 М раствора  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ , содержащего 0,1 моля KCN в 1 л раствора? Степень диссоциации KCN принять равной 1.  $PP_{\text{CdS}} = 7,9 \cdot 10^{-27}$ ;  $K_n[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 7,8 \cdot 10^{-18}$ .

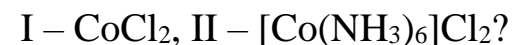
- 1)  $2 \cdot 10^{-12}$ ; 2)  $2 \cdot 10^{-8}$ ; 3)  $4 \cdot 10^{-5}$ ; 4)  $5 \cdot 10^{-6}$ ; 5)  $5 \cdot 10^{-5}$ .

### Вариант 18

1. Каковы степени окисления и координационные числа атома хрома в следующих комплексных ионах? I-  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ; II –  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]^{3-}$ ; III –  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ .

- 1) I – 2, 5; II – 3, 4; III – 3, 6; 2) I – 3, 6; II – 3, 4; III – 3, 6; 3) I – 3, 6; II – 3, 6; III – 3, 6; 4) I – 3, 5; II – 3, 4; III – 2, 6; 5) I – 3, 6; II – 3, 4; III – 2, 6.

2. Степень гидролиза какой соли больше и почему:



- 1) I - вследствие большего поляризующего действия  $\text{Co}^{2+}$ ;

58

- 2) II - вследствие большего поляризующего действия комплексного иона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ;
- 3) степень гидролиза близка, так как анион один и тот же;
- 4) оба не подвергаются гидролизу, так как катионы и анионы не обладают поляризующим действием;
- 5) вследствие большей концентрации  $\text{Co}^{2+}$  в растворе соли;
- б) оба подвергаются гидролизу в равной степени вследствие равного поляризующего действия катионов.

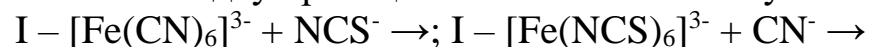
3. Какой из акваионов: I –  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  или II –  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  является окрашенным? Каков тип гибридизации АО комплексообразователей в данных акваионах?

- 1) I; I –  $d^2sp^3$ ; II –  $d^2sp^3$ ; 2) II; I –  $sp^3d^2$ ; II –  $sp^3d^2$ ;
- 3) I; II –  $sp^3$ ; II –  $sp^3$ ; 4) I; I –  $sp^3d^2$ ; II –  $sp^3d^2$ ;
- 5) I; II; I –  $sp^3d^2$ ; II –  $sp^3d^2$ .

4. Какова концентрация ионов цинка (в моль/л) в 0,005 М растворе  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ , содержащем 0,05 моль/л KCN? Степень диссоциации KCN равна 0,85;  $K_{\text{H}} [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} = 1,3 \cdot 10^{-17}$ .

- 1)  $3 \cdot 10^{-15}$ ; 2)  $6 \cdot 10^{-8}$ ; 3)  $2 \cdot 10^{-14}$ ; 4)  $2 \cdot 10^{-8}$ ; 5)  $6,5 \cdot 10^{-4}$ .

5. Какая из двух реакций возможна и почему?



1) обе возможны, это реакции замещения лигандов;

2) I, вследствие большей устойчивости цианидного комплекса;

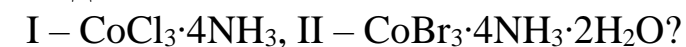
3) II, из-за большей устойчивости роданидного комплекса;

4) обе невозможны, вследствие повышенной устойчивости и роданидного и цианидного комплексов;

5) II, вследствие реакции замещения лиганда и образования более устойчивого цианидного комплекса.

### Вариант 19

1. Координационное число атома кобальта (III) равно 6. Каковы наиболее вероятные координационные формулы комплексных соединений состава:



1) I -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$ ; II -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$ ;

2) I -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ; II -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$ ;

3) I -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ; II -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ;

4) I -  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ ; II -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

5) I -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$ ; II -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_3]$ .

2. Какие валентные орбитали атома железа (II) принимают участие в образовании  $\sigma$  - связей в ионе  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Каков тип гибридизации АО

железа (II) и какова структура этого иона?

1)  $sp^3d^2$ ; октаэдр; 2)  $d^2sp^3$ ; октаэдр; 3)  $sp^3$ ; тетраэдр; 4)  $dsp^2$ ; квадрат; 5)  $dsp^3$ ; октаэдр.

3. Какие из комплексов являются парамагнитными:

I –  $K_4[Fe(CN)_6]$ , II –  $[Fe(H_2O)_6]Cl_2$ ,

III –  $K_2[Fe(CNS)_4]$ ?

1) I; 2) II; 3) III; 4) II и III; 5) I и II; 6) I и III 7) все три.

4. Сколько молей аммиака должно содержаться в 1 л 0,1 М раствора  $[Ag(NH_3)_2]NO_2$ , чтобы прибавление 1,5 г хлорида калия к 1 л раствора не вызвало выпадение осадка  $AgCl$ ?

$PP_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_n [Ag(NH_3)_2]^+ = 6,2 \cdot 10^{-8}$ .

1) 0,25; 2) 0,88; 3) 1,54; 4) 2,0; 5) 5,0.

5. Как можно  $HgJ_2$  ( $PP = 10^{-26}$ ) перевести в растворимое состояние?

1) добавить аммиак, связывая в растворимый аммиачный комплекс; 2) сплавлением с нитратами для перевода в растворимый нитрат; 3) добавить иодида калия для связывания в комплекс  $[HgJ_4]^{2-}$ ; 4) растворяя в избытке иодида с образованием комплексов со связью иод-иод; 5) перевести нельзя.

## Вариант 20

1. Определите заряд комплексного иона, КЧ и степень окисления комплексообразователя в соединениях: I –  $K_4[Fe(CN)_6]$ ; II –  $[Fe(CO)_5]$ ; III –  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]Cl_2$ .

1) I – + 4,6,2; II – + 2,5,0; III – +2,4,2; 2) I – + 2,6,2; II – +2,0,5; III – + 4,4,4; 3) I – + 2,6,4; II – +2,5,2; III – + 2,2,2; 4) I – – 4,6,4; II – 0,6,0; III – + 4,2,4; 5) I – – 4,6,2; II – 0,5,0; III – +2,4,4.

2. Какой из комплексов более реакционноспособен и почему: I –  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ , II –  $[Y(NH_3)_6]^{3+}$ , каков тип их гибридизации?

1) I, так как размер катиона меньше; 2) II, так как размер катиона иттрия больше; 3) I и II по реакционной способности близки; 4) II, так как  $\sigma$  – связи менее прочны за счет внешнеорбитальной гибридизации АО иттрия (III); 5) I, так как  $\sigma$  – связи более прочны за счет внутриорбитальной гибридизации АО хрома.

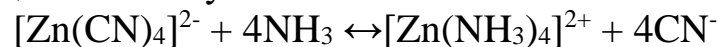
3. Какие валентные орбитали атома иттрия (III) принимают участие в образовании  $\sigma$  – связей в ионе  $[Y(NH_3)_6]^{3+}$ , каков тип их гибридизации? 1)  $sp^3d$ ; тригональная бипирамида; 2)  $d^2sp^3$ ; октаэдр; 3)  $sp^3d^2$ ; октаэдр; 4)  $d^1sp^3$ ; октаэдр; 5)  $sp^3$ ; тетраэдр.

4. Какие из приведенных комплексов являются высоко-спиновыми:

I –  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$ , II –  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$ , III –  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ?

1) I; 2) II; 3) III; 4) все три; 5) I, II.

5. В каком направлении возможна следующая реакция и почему?



1) в прямом, так как ион  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  устойчивее  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;

2) в обратном, по той же причине; 3) в прямом, так как водный раствор аммиака – слабый электролит; 4) в обратном, так как цианид – ион, являющийся лигандом, меньше молекулы аммиака; 5) реакция невозможна ни в прямом, ни в обратном направлениях.

### Вариант 21

1. Каковы степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях:

I –  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ; II –  $\text{K}[\text{J}(\text{J})_2]$ ; III –  $[\text{Cr}(\text{Y}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ?

1) I – 3.4; II – 0.2; III – 3.6; 2) I – 3.4; II – 1.2; III – 2.6; 3) I – 2.4; II – 1.2; III – 2.4; 4) I – 3.6; II – 2.2; III – 3.6; 5) I – 3.4; II – 0.2; III – 2.6.

2. Сколько геометрических изомеров имеет квадратное комплексное соединение состава  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ?

1) 0; 2) 2; 3) 3; 4) 1; 5) 4.

3. Какой тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и какова структура следующих ионов: I –  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ ; II –  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ?

1) I –  $dsp^2$  – квадрат; II –  $d^2sp^3$  – октаэдр;

2) I –  $sp^3$  – тетраэдр; II –  $d^2sp^3$  – октаэдр;

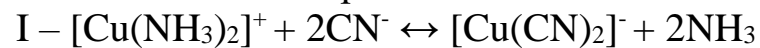
3) I –  $sp^3$  – тетраэдр; II –  $sp^3d^2$  – октаэдр;

4) I –  $sp^2d$  – квадрат; II –  $sp^3$  – тетраэдр; 5) I –  $sp^3d$  – квадратная пирамида; II –  $sp^3d^2$  – тетраэдр.

4. На осаждение  $\text{Cl}^-$  – ионов из раствора  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  пошло 20 мл 0,1н раствора  $\text{AgNO}_3$ . Сколько соли (в гр.) содержалось в растворе?

1) 0,46; 2) 0,95; 3) 2,00; 4) 1,00; 5) 5,00.

5. Какая из данных реакций возможна и почему:



1) II, так как устойчивость хлоридного комплекса больше цианидного; 2) I, так как выделяется аммиак; 3) I, так как цианидный комплекс устойчивее аммиачного; 4) I, так как хлоридный комплекс устойчивее аммиачного; 5) обе реакции невозможны.

### Вариант 22

1. Каковы координационные формулы тетрароданокобальтата (II) калия и трихлорида аквапентаамминкобальтата (III)?

1)  $\text{K}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ ;

64



- 2)  $K_4[Co(NCS)_4]$ ,  $[Co(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$ ;
- 3)  $K_2[Co(NCS)_4]$ ,  $[Co(NH_3)_5] \cdot H_2OCl_3$ ;
- 4)  $K[Co(NCS)_4]$ ,  $[Co(NH_3)_5Cl_3] \cdot H_2O$ ;
- 5)  $K_2[Co(NCS)_4]$ ,  $[Co(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$ .

2. Какой гидроксид является более сильным и почему: I –  $Ni(OH)_2$ , II –  $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$ ?

- 1) I за счет большого поляризующего действия иона никеля (II); 2) I за счет большого поляризующего действия комплексного иона;
- 3) сила гидроксидов одинакова; 4) I за счет меньшего поляризующего действия иона никеля (II); 5) II за счет меньшего поляризующего действия комплексного иона; 6) I за счет большего количества  $OH^-$ -групп в растворе.

3. Каков тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и структурного иона  $[Cd(OH)_6]^{4-}$ ?

- 1)  $d^2sp^3$  - октаэдр; 2)  $dsp^3$  - тригональная пирамида;
- 3)  $sp^3d^2$ -октаэдр; 4)  $sp^3$  - тетраэдр; 5)  $dsp^2$  - октаэдр.

4. Какие из перечисленных акваионов являются окрашенными: I –  $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$ , II –  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ , III –  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ ?

- 1) I; 2) II; 3) III; 4) I, II; 5) II, III.

5. Какое комплексное соединение образуется по реакции:  $AgBr + Na_2S_2O_3$  (избыток)  $\rightarrow$ ? Привести формулу и название этого соединения.

- 1)  $Ag[Na(S_2O_3)_2]$  дитиосульфатонат серебра (I);
- 2)  $[Ag(S_2O_3)_2]Br$  бромиддитиосульфатосеребра (I);
- 3)  $Na[AgBr_2]$  дибромаргентат (I) натрия;
- 4)  $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$  дитиосульфатоаргентат (I) натрия;
- 5)  $Na[Ag(S_2O_3)_2]$  дитиосульфат серебра натрия.

### Вариант 23

1. При действии на раствор  $PtCl_2 \cdot 2NH_3$  нитратом серебра (I) осадок не выпадает. Какова координационная формула и название комплексного соединения?

- 1)  $[Pt(NH_3)_2]Cl_2$  - дихлорид диамминплатины (II);
- 2)  $[Pt(NH_3)Cl]Cl$  - хлорид хлородиамминплатины (II);
- 3)  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  - дихлородиамминплатина (II);
- 4)  $[Pt(Cl_2) \cdot 2NH_3]$  - аммиакат дихлороплатины (II);
- 5)  $[Pt(NH_3)Cl_2]NH_3$  - дихлородиамминплатина (II).

2. К какому типу изомеров относятся комплексные соединения кобальта  $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$  и  $[Co(NH_3)_4Cl(H_2O)]Cl_2$ ?

- 1) геометрическому; 2) ионизационному;
- 3) гидратному; 4) координационному;
- 5) ионизационному и гидратному.

3. Какие валентные орбитали атома железа (III) принимают участие в образовании  $\sigma$  – связей в ионе  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ? Каковы тип гибридизации АО атома железа (III) и структура данного иона?

- 1)  $sp^3d^2$ ; октаэдр; 2)  $d^2sp^3$ ; октаэдр; 3)  $sp^3$ ; тетраэдр;

- 4)  $dsp^2$ ; квадрат; 5)  $dsp^3$ ; тригональная бипирамида.
4. Почему соединения золота (I) не окрашены, а соединения золота (III) окрашены? 1) из-за большего поляризующего действия иона золота (I); 2) из-за меньшего поляризующего действия иона золота (III); 3) вследствие присутствия в структуре иона золота (III) неспаренных электронов; 4) вследствие отсутствия неспаренных электронов в структуре иона золота (I); 5) вследствие возможности при поглощении света перехода электронов между  $d_x$  и  $d_y$  подуровнями для иона золота (III).

5. Степень диссоциации комплексного иона в 0,01 М растворе  $K_2[HgJ_4]$  равна  $1,2 \cdot 10^{-5}$ .

Каковы концентрация (моль/л) ионов  $Hg^{2+}$  и константа нестойкости комплексного иона?

- 1)  $1,2 \cdot 10^{-7}$ ;  $6,4 \cdot 10^{-31}$ ; 2)  $5 \cdot 10^{-4}$ ;  $7 \cdot 10^{-18}$ ; 3)  $2 \cdot 10^{-3}$ ;  $6,6 \cdot 10^{-31}$ ; 4)  $3 \cdot 10^{-5}$ ;  $5,6 \cdot 10^{-28}$ ; 5)  $4 \cdot 10^{-10}$ ;  $6,6 \cdot 10^{-51}$ .

#### Вариант 24

1. Каковы степени окисления центральных ионов в комплексных соединениях: I –  $K_3[Ag(S_2O_3)_2]$ , II –  $[Ni(CO)_4]$ , III –  $K_4[Mo(CN)_8]$ ?

- 1) I – 2; II – 1; III – 6; 2) I – 1; II – 1; III – 6; 3) I – 2; II – 0; III – 4; 4) I – 1; II – 1; III – 4; 5) I – 1; II – 1; III – 4; 6) I – 1; II – 0; III – 4.

67

2. К какому типу изомерии относятся комплексные соединения:

$Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$  и  $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ ?

- 1) гидратному; 2) координационному; 3) ионизационному; 4) геометрическому; 5) ко всем вышеперечисленным.

3. Какие валентные орбитали участвуют в образовании  $\sigma$  – связей в ионе гексаамминиридия (III)  $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$  и какова его структура?

1.  $sp^3d^2$  - октаэдр; 2.  $sp^3$  – тетраэдр; 3.  $dsp^3$  - тригональная бипирамида; 4.  $d^2sp^3$  - октаэдр; 5.  $dsp^2$  - квадрат.

4. Какова концентрация (моль/л) ионов кадмия в 0,1М раствора  $K_2[CdJ_4]$ , содержащем, кроме того, 0,1моль/л КJ. Степень диссоциации КJ принять равной 1;  $K_n [CdJ_4]^{2-} = 7,94 \cdot 10^{-7}$ .

- 1)  $8,1 \cdot 10^{-3}$ ; 2)  $7,94 \cdot 10^{-4}$ ; 3)  $5,6 \cdot 10^{-8}$ ; 4)  $7,94 \cdot 10^{-6}$ ; 5)  $6,8 \cdot 10^{-4}$ .

5. Какое соединение является продуктом реакции  $Cu(OH)_2 + 4NH_3(избыток) \rightarrow ?$  Каково его название?

- 1)  $[Cu(OH)_4] \cdot 4NH_3$  аммиакат тетрагидроксомеди(II); 2)  $[Cu(NH_3)_4(OH)_2]$  дигидроксодиамиин меди (II); 3)  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$  дигидроксид тетраамминмеди(II) 4)  $(NH_4)_2CuO_2$  купрат (II) аммония;

68

5)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$  тетрагидроксокупрат (II) аммония.

### Вариант 25

1. Чему равно координационное число и число  $\sigma$  – связей комплексообразователя в:

I - тетрахлороникелате (II) натрия, II - хлориде диамминсеребра (I)?

1) I – 2,4; II – 1,2; 2) I – 4;2; II – 2,2; 3) I – 4,4; II – 2,2;4) I – 4,4; II – 1,2; 5) I – 2,4; II – 2,2.

2. Устойчивость комплексных ионов уменьшается в ряду  $[\text{AlF}_4]^- - [\text{AlCl}_4]^- - [\text{AlBr}_4]^- - [\text{AlI}_4]^-$ . Чем это обусловлено?

1) уменьшением  $\sigma$  и  $\pi$  – донорской активности лиганда; 2) уменьшением размера лиганда; 3) увеличением размера лиганда; 4) увеличением  $\sigma$  и  $\pi$ -донорской активности лиганда; 5) совместными причинами 3,4.

3. Какие валентные орбитали атома хрома (III) принимают участие в образовании  $\sigma$  - связей  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ? Каковы тип гибридизации и структура данного иона? 1)  $sp^3d^2$ ; октаэдр; 2)  $d^2sp^3$ ; октаэдр; 3)  $sp^3$ ; тетраэдр; 4)  $dsp^2$ ; квадрат; 5)  $d^2sp^3$ ; октаэдр.

4. Какова концентрация ионов кадмия в 0,1 М растворе  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ , содержащем, кроме того, 6,5 г/л KCN? Степень диссоциации KCN принять

равной 1.  $K_{\text{H}} [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 7,8 \cdot 10^{-18}$ :

1)  $5,7 \cdot 10^{-8}$ ; 2)  $7,7 \cdot 10^{-5}$ ; 3)  $6,5 \cdot 10^{-10}$ ; 4)  $7,8 \cdot 10^{-15}$ ; 5)  $8,2 \cdot 10^{-3}$ .

5. Какое комплексное соединение образуется при реакции обмена между гексацианоферратом (II) калия и сульфатом меди(II)? Каково номенклатурное название этого соединения?

1.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$  – трисульфатоферрат (II) калия;

2.  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  – тетрацианокупрат (II) калия;

3.  $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Cu}(\text{CN})_6]$  гексацианокупрат (II) железа-калия; 4. Цианид меди (II) и сульфат железа (II);

5.  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат (II) меди(II).

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### 1. Реакции образования комплексных соединений

#### Опыт 1. Образование аквакомплексов.

**а) Меди (II).** Несколько кристаллов безводного  $\text{CuSO}_4$  растворите в воде. Как изменяется цвет соли при растворении? Запишите реакцию в молекулярной и ионной формах и название полученного комплекса (к.ч.= 6).

**б) Кобальта (II).** Растворите несколько кристаллов безводного хлорида кобальта (II) в небольшом избытке воды. Отметьте окраску безводной соли и

ее раствора в воде. Что происходит при растворении соли? Запишите реакцию в молекулярной и ионной формах и название полученного комплекса (к.ч.=6).

в) **Железа (II)**. Растворите несколько кристаллов соли Мора в воде. Обратите внимание на цвет соли и ее раствора. Запишите формулу и название полученного аквакомплекса железа (II) (к.ч. = 6). К какому классу соединений относится соль Мора, брутто-формула которой  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ? Поскольку известно, что соединения железа (II) легко окисляются на воздухе до соединения железа (III), поясните, какие соединения железа (II) будут наиболее устойчивы к окислению?

г) **Железа (III)**. Налейте несколько капель концентрированного раствора хлорида железа (III). Разбавьте его водой. Отметьте окраску раствора. Добавьте к разбавленному раствору несколько капель концентрированной соляной кислоты. Изменился ли цвет раствора? Что происходит? Запишите уравнения реакции, учитывая, что при гидролизе солей железа (III) образуются смешанные аквагидроксикомплексы (КЧ = 6).

Какие реакции в водных растворах соединений меди (II), кобальта (II), железа (II) и железа (III) также сопровождаются образованием

аквакомплексов?

Запишите возможные реакции в молекулярной и ионной формах.

### Опыт 2. Образование гидроксо-и аквакомплексов.

а) **Цинка**. Налить 2-3 мл раствора соли цинка и прибавить раствора щелочи до образования осадка гидроксида. Разделить образовавшийся осадок на две пробирки и в одной из них осадок растворить в избытке щелочи, в другой – в избытке кислоты (2М HCl).

Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах и названия полученных комплексных соединений цинка (КЧ = 4).

б) **Алюминия**. Прделайте опыт, аналогичный опыту 2а, используя соль алюминия. Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах и названия полученных комплексных соединений (к.ч. = 6).

в) **Хрома (III)**. Используйте раствор сульфата хрома (III) для получения аква- и гидроксокомплексов. К нескольким мл раствора данной соли прибавьте по каплям концентрированный раствор щелочи до образования осадка гидроксида. Разделите осадок на две пробирки и испытайте его отношение к

избытку щелочи и кислоты ( $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ ). Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах, и назовите полученные комплексные соединения (к.ч. = 6). Отметьте цвет полученных соединений. Изменится ли цвет растворов, если использовать не сульфат, а хлорид хрома (III), не серную, а соляную кислоту?

г) **Олова (II)**. К нескольким миллилитрам раствора соли олова (II) прибавьте несколько миллилитров концентрированной щелочи до образования осадка гидроксида. Осадок разделите на две пробирки, к одной из которых добавьте избыток раствора щелочи, к другой – кислоты ( $2n \text{ HCl}$ ). Что наблюдается? Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах и назовите полученные комплексные соединения (КЧ = 4).

**Вопросы к опыту № 2.** Какие свойства полученных гидроксидов описывает данный опыт? Запишите равновесные при изменении pH среды формы  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$  и  $\text{Cr(III)}$  соответственно.

### Опыт 3. Образование амминкомплексов

а) **Меди (II)**. К разбавленному раствору  $\text{CuSO}_4$  по каплям прилейте концентрированного раствора аммиака до образования осадка основной соли.

73

Затем прилейте небольшой избыток раствора аммиака. Отметьте цвет осадка и образовавшегося раствора.

Запишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах, если в результате  $\text{Cu(H}_2\text{O)}_6^{2+}$  переходит в  $[\text{Cu(NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

б) **Кобальта(II)**. К раствору хлорида кобальта (II) прибавьте несколько мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и по каплям концентрированного раствора аммиака до образования окрашенного раствора. Отметьте цвет раствора и запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах (КЧ = 6). Для чего необходимо присутствие избытка хлорида аммония? Дайте раствору амминкомплекса кобальта (II) немного постоять на воздухе. Что произошло? Почему комплексы  $\text{Co(III)}$  с октаэдрической структурой устойчивее аналогичных комплексов  $\text{Co(II)}$ ? Доказать.

в) **Никеля (II)**. К нескольким миллилитрам раствора соли никеля (II) добавьте по каплям концентрированный раствор аммиака до образования осадка гидроксида. Прилейте избыток раствора аммиака до полного растворения осадка с образованием амминкомплекса никеля (II) (КЧ = 6).

74

Запишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах, назовите полученное комплексное соединение. Какое основание является более сильным электролитом: гидроксид никеля (II) или гидроксид комплексного иона? Ответ обоснуйте.

г) **Цинка.** К раствору цинка добавьте по каплям раствор концентрированного аммиака до образования осадка основной соли. К осадку прилейте избыток раствора аммиака до полного растворения. Почему произошло растворение осадка? Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Назовите полученное комплексное соединение (КЧ = 4). Какое основание является более сильным электролитом: гидроксид цинка или гидроксид комплексного иона  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  и почему?

#### Опыт 4. Образование ацидокомплексов

а) **Меди (II).** Несколько кристалликов безводного  $\text{CuSO}_4$  растворите в воде. Каков цвет образованного при этом аквакомплекса? (КЧ = 6). Добавьте в полученный раствор кристаллы хлорида натрия до изменения окраски раствора за счет образования хлоридного комплекса меди (II) (КЧ = 4). Разбавьте полученный раствор водой. Что наблюдается?

75

Запишите уравнения возможных реакций в молекулярной и ионной формах и назовите полученный комплекс меди (II).

б) **Кобальта (II).** К нескольким миллилитрам раствора хлорида кобальта (II) прилейте несколько миллилитров насыщенного раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{NCS}$ . Отметьте цвет раствора полученного комплексного соединения (КЧ = 4).

Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах, назовите полученный роданидный комплекс кобальта (II). Разбавьте раствор полученного комплекса водой. Что происходит? Объясните.

в) **Висмута (III).** К нескольким миллилитрам соли висмута (III) добавьте по каплям насыщенный раствор иодида калия до образования осадка иодида висмута (III). Затем прилейте избыток раствора  $\text{KJ}$  до полного растворения осадка. Почему осадок растворился? Запишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах. Назовите полученное комплексное соединение (КЧ = 4).

г) **Железа (III).** К раствору соли железа (III) прилейте равный объем насыщенного раствора роданида аммония (или калия) до образования интенсивно окрашенного раствора.

76

Какое комплексное соединение образуется? Где эта реакция находит применение? Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах и назовите комплексное соединение железа (III).

### II. Гидратная изомерия комплексных соединений

**Опыт 5.** а) растворите в пробирке несколько кристаллов  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и осторожно нагрейте. Наблюдайте изменение цвета водного раствора. Объясните происходящее, учитывая, что КЧ комплекса остается равным 6.

б) в пробирке растворите несколько кристаллов  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  до получения раствора фиолетовой окраски. Объясните наблюдаемое, учитывая, что КЧ хрома (III) равно 6.

### III. Сравнительная устойчивость комплексных соединений

**Опыт 6.** а) растворите несколько кристаллов безводного  $\text{CuSO}_4$  в небольшом объеме воды. К полученному аквакомплексу меди (II) (к.ч. 6) прибавьте немного железных стружек или опустите в раствор железный гвоздь. Отметьте образование порошка меди красного цвета на поверхности стружки или гвоздя.

Во второй пробирке получите акваамминокомплекс меди (II), как это описано в опыте 3а, затем прибавьте к этому раствору железных стружек или опустите в него железный гвоздь. Будет ли в этом случае выделяться медь и если нет, то почему?

Добавьте к первому (аквакомплексу) и ко второму (акваамминокомплексу) несколько миллилитров насыщенного раствора хлорида бария. Что наблюдается? Что можно сказать об устойчивости этих комплексных соединений?

Запишите уравнения возможных реакций в молекулярной и ионной формах.

б) в одну пробирку налейте несколько миллилитров раствора хлорида железа (III), в котором существуют аквакомплексы железа (III) (КЧ = 6), во вторую – такой же объем красной кровяной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В обе пробирки добавьте по несколько миллилитров насыщенного раствора роданида аммония (или калия). Что наблюдается? В какой пробирке произошла реакция с образованием роданидного комплекса (КЧ = 4) и почему?  $K_n [\text{Fe}(\text{SCN})_4] = 3,4 \cdot 10^{-4}$ .

Запишите уравнения возможных реакций в молекулярной и ионной формах и назовите комплексные соединения.

#### IV. Реакции обмена с участием комплексных соединений

##### Опыт 7.

а) к 2-3 мл раствора сульфата меди (II) прибавьте 2-3 мл раствора желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Наблюдайте образование осадка, отметьте его цвет.

Запишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах и назовите полученное комплексное соединение.

б) к 2-3 мл раствора соли Мора прилейте равный объем красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Наблюдайте образование осадка и отметьте его цвет. Запишите уравнения в молекулярной и ионной формах, приведите для полученного комплексного соединения номенклатурное и тривиальное названия. Где находит применение данная реакция?

в) к 2-3 мл раствора хлорида железа (III) прибавьте равный объем раствора желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Наблюдайте образование осадка, отметьте его цвет. Где находит применение данная реакция?

Запишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах, приведите номенклатурное и тривиальное названия полученного комплексного

соединения ( $KЧ = 6$ ).

#### V. Окислительно – восстановительные реакции с участием комплексных соединений

Опыт 8. а) к 2 - 3 мл подкисленного раствора перманганата калия прибавить равный объем желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Что происходит? Запишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах, составьте уравнение электронного баланса.

б) к 2-3 мл подкисленного раствора желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$  налейте несколько миллилитров раствора пероксида водорода. Какой из реагентов будет окислителем? Как доказать, что реакция произошла?

Запишите уравнение реакций в молекулярной и ионной формах, составьте уравнения электронного баланса.

в) в пробирку внесите несколько капель раствора иодида калия, несколько капель соляной кислоты. Добавьте несколько капель раствора красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Какой из реагентов будет окислителем? Добавьте раствор крахмала или окуните в раствор крахмальную бумагу и убедитесь в выделении йода. Запишите уравнение реакции в молекулярной и ионной



формах, составьте уравнение электронного баланса.

## VI. Реакции разрушения комплексных ионов

**Опыт 9.** а) на часовом стекле к нескольким кристаллам хлорида кобальта (II)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавьте концентрированную соляную кислоты до изменения окраски, затем разбавьте раствор водой. Объясните наблюдаемое и запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах, назовите полученное комплексное соединения, учитывая, что КЧ Co (II) в аквакомплексах 6, а в хлоридных 4.

б) получите роданидный комплекс кобальта (II), прибавляя к нескольким миллилитрам раствора соли хлорида кобальта (II), роданид аммония или калия до изменения окраски раствора (КЧ = 4). Прилейте к полученному раствору концентрированный раствор хлорида железа (III). Что наблюдается?

Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах, учитывая, что произошла замена комплексообразователя без изменения структуры комплекса. Объясните сдвиг равновесия реакции в сторону роданидного комплекса железа (III), исходя из значений констант нестойкости.

в) получите акваамминкомплекс меди (II), как указано в опыте 3а. Разделите раствор на две части. Добавьте к одной части полученного раствора несколько миллилитров насыщенного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Что наблюдается?

Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах, учитывая, что происходит разрушение комплекса с образованием  $\text{CuS}$ . Объясните наблюдаемое, исходя из  $K_n$  амминкомплекса меди (II) и ПР сульфида меди (II). Ко второй части раствора акваамминкомплекса меди (II) добавьте несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты. Объясните наблюдаемое, запишите уравнение в молекулярной и ионной формах.

**Вопросы к опыту 9.** Какие способы разрушения комплексного соединения были использованы в вашем опыте? Какие еще способы разрушения комплексных соединений вам известны?

## Приложение

### II. 1.

#### Константы нестойкости комплексных ионов

Комплексный ион	$K_{\text{н}}$	Комплексный ион	$K_{\text{н}}$
$\text{Fe}(\text{CNS})_4^-$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$5,9 \cdot 10^{-8}$
$\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	неустойч.	$\text{AgI}^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$
$\text{FeF}_6^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{-17}$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$8,0 \cdot 10^{-8}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-44}$	$\text{AgCl}_2^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$6,2 \cdot 10^{-36}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$9,3 \cdot 10^{-13}$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$\text{HgCl}_4^{2-}$	$6,0 \cdot 10^{-17}$
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$	$\text{HgBr}_4^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-22}$
$\text{CuCl}_2$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$\text{HgI}_4^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
		$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,3 \cdot 10^{-20}$

### II. 2.

#### Произведение растворимости некоторых малорастворимых веществ

$\text{AgCl}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
$\text{AgBr}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$
$\text{AgI}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$
$\text{CuS}$	$6,3 \cdot 10^{-36}$
$\text{ZnS}$	$1,6 \cdot 10^{-24}$

### II. 3.

#### Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	$E^\circ, \text{В}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0,10

### II. 4.

#### Температуры плавления галогенидов серебра

Соединение	Температура плавления, °С
$\text{AgCl}$	455, без разложения
$\text{AgI}$	560, с разложением

### II. 5.

#### Энергетические характеристики комплексообразователей в октаэдрическом поле лигандов

Конфигурация иона	Ион	$P, \text{кДж/моль}$	Лиганды	$\Delta, \text{кДж/моль}$	Спиновое состояние
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	281	$\text{H}_2\text{O}$	166	Высокое
	$\text{Mn}^{3+}$	335	$\text{H}_2\text{O}$	251	Высокое
$d^5$	+	305	$\text{H}_2\text{O}$	93	Высокое
	$\text{Mn}^{2+}$	359	$\text{H}_2\text{O}$	163	Высокое
$d^6$	+	210	$\text{H}_2\text{O}$	124	Высокое
	$\text{Fe}^{3+}$	210	$\text{CN}^-$	395	Низкое
	$\text{Fe}^{2+}$	251	$\text{F}^-$	155	Высокое
	$\text{Fe}^{2+}$	251	$\text{NH}_3$	275	Низкое
$d^7$	$\text{Co}^{3+}$	269	$\text{H}_2\text{O}$	111	Высокое
	$\text{Co}^{3+}$				
	$\text{Co}^{2+}$				

