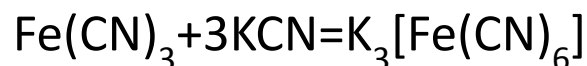
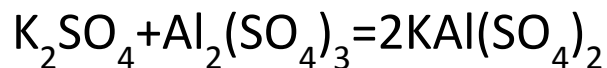


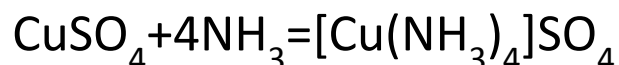
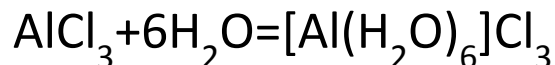
Комплексные (или координационные) соединения

Образование и номенклатура

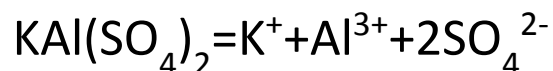
Комплексные соединения («complex» - сложный)



К аналогичному типу относятся кристаллогидраты и аммиакаты, содержащие в своих кристаллических решетках молекулы H_2O и NH_3 .

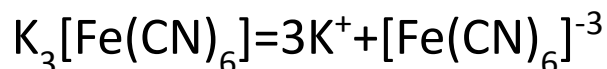


Такие соединения называются **молекулярными**. Одни из них диссоциируют в водных растворах на простые ионы:



И называются **двойными солями**.

Другие диссоциируют на сложные – комплексные ионы



Молекулярные соединения, образующие комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию как в кристалле, так и в растворе называются **комплексными**.

Координационная теория, предложенная швейцарским химиком, лауреатом Нобелевской премии Альфредом Вернером в 1893 г. ,основана на электростатических представлениях.

1. Центральное место в комплексе занимает **комплексообразователь** – обычно положительно заряженный ион. В качестве комплексообразователя может выступать практически любой элемент Периодической системы, играющий роль акцептора (кислоты Льюиса).

2. Вокруг комплексообразователя H_2O, NH_3, CO

3. Комплексообразователь и лиганды за счет сил электростатического притяжения образуют внутреннюю сферу (комплексный ион), обязательно выделяемую квадратными скобками.

4. Число лигандов вокруг комплексообразователя называют координационным числом $K.Ч.$.

5. Ионы, находящиеся за внутренней сферой, образуют внешнюю сферу комплекса и связаны с ним в основном силами электростатического взаимодействия.

Лиганды отталкиваются друг от друга и энергия отталкивания будет тем больше, чем больше лигандов окружают центральный ион. С увеличением числа лигандов комплекс становится все менее и менее устойчивым. Следствием этого являются определенные значения координационных чисел. К.ч. для различных комплексообразователей могут принимать широкий спектр значений (обычно от 1 до 12). При этом многие центральные атомы образуют комплексы с переменным к.ч. Так, у редкоземельных элементов к.ч. может меняться от 6 до 12, для меди (II) известны комплексы с к.ч.=4,5,6 .

Состав комплексного соединения
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ следующий:

Cu^{2+} - ион-комплексобразователь,

NH_3 - лиганды, координационное
число равно 4,

SO_4^{2-} - ион внешней сферы.

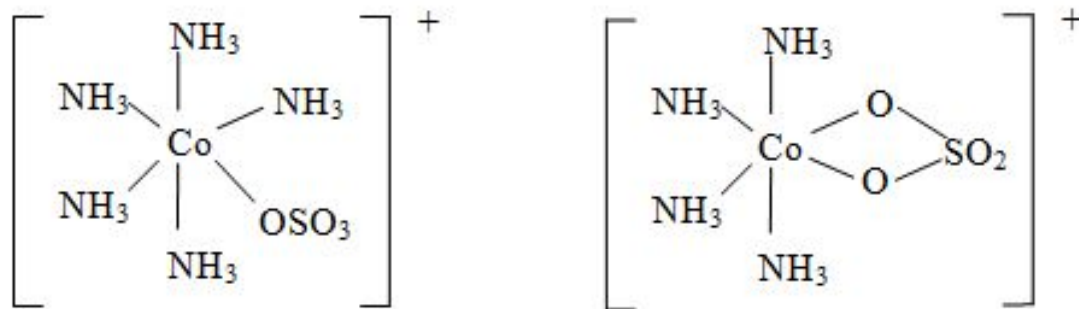
Типичными комплексообразователями являются d и f элементы, которые образуют особенно разнообразные комплексные соединения, ионы неметаллов в различной положительной степени окисления

B^{3+} - $[BH_4]^-$, Si^{4+} - $[SiF_6]^{2-}$, Sb^{5+} - $[SbCl_6]^-$, P^{5+} - $[PF_6]^-$ и др.).

Лигандами обычно являются нейтральные молекулы (H_2O, NH_3, CO и т.д.) или ионы ($Cl^-, F^-, C_2O_4^{2-}, OH^-, NO_2^-, CN^-$ и т.д.), принятые названия которых указаны в табл. 8.1. Они выступают в роли оснований Льюиса благодаря наличию донорных атомов.

Лиганд	Название	Лиганд	Название
H_2O	Аква-	NO_2^-	Нитро-
NH_3	Аммин-	NO_3^-	Нитрато-
CO	Карбонил-	SO_3^{2-}	Сульфито-
O^{2-}	Оксо-	SO_4^{2-}	Сульфато-
OH^-	Гидроксо-	F^-	Фторо-
CN^-	Циано-	Cl^-	Хлоро-
SCN^-	Родано-	Br^-	Бромо-
NH_2OH	Гидроксиламмин-	I^-	Иодо-

Ионы и в комплексных ионах могут быть и моно- (занимает 1 место) и бидентатными (2 места):



В приведенных комплексных ионах лиганд монодентантен в первом и бидентантен – во втором.

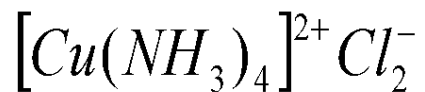
В качестве ионов внешней сферы часто выступают ионы щелочных и щелочноземельных металлов, и другие.

При вычислении заряда комплексообразователя следует исходить из правила, что **алгебраическая сумма зарядов частиц, образующих комплексное соединение, равна нулю**; при этом заряд комплексообразователя принимается равным его степени окисления.

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме заряда иона-комплексообразователя и лигандов

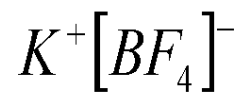
а) Положительный

комплекс



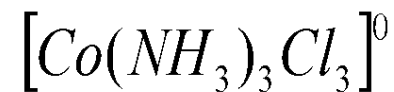
б) Отрицательный

комплекс



в) Нейтральный

комплекс



Названия комплексных соединений образуются в соответствии с зарядами их комплексных ионов.

а) Если в соединение входит комплексный катион, то сначала называют ион внешней сферы, затем лиганды. Причем, если лигандов несколько, то сначала называют число их с использованием греческих числительных: ди , три , тетра , пента , гекса , гепта , окта и названия отрицательно заряженных лигандов с окончанием –о-; затем указывают числа и названия нейтральных лигандов; последним называют комплексообразователь с указанием его степени окисления римскими цифрами в круглых скобках после названия.

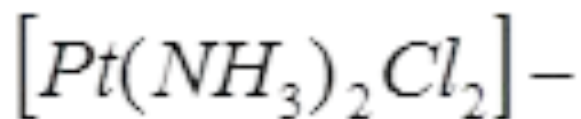
Например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ сульфат бромопентаамминкобальта II

б) Если в соединение входит комплексный анион, то сначала называют число лигандов, далее называют элемент комплексообразователь, используя его латинское название с добавлением суффикса (феррат, хромат, платинат) и указанием его степени окисления также в круглых скобках; последним называют элемент внешней сферы.

$\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]_2$ тетрароданоdiamминхромат (3) бария;

$(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ тетрахлородиgidрохсоплатинат (4) аммония.

в) Название нейтральных комплексов составляют из названий лигандов (справа налево во внутренней сфере). затем называют комплексообразователь в именительном падеже без указания степени его окисления, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса.



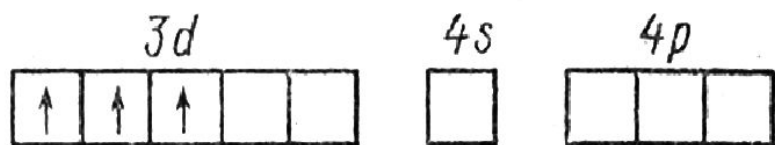
дихлородиамминплатина;

Метод валентных связей

Теория валентных связей развита Лайнусом Полингом в 30-е гг. прошлого столетия. Ее достоинством является большая наглядность. Согласно этой теории каждый лиганд является донором электронов. Он размещает свои электронные пары на свободных орбиталях центрального иона металла. Если это октаэдрический комплекс, свободные орбитали центрального иона (или атома) металла направлены к вершинам октаэдра, если тетраэдрический комплекс — к вершинам тетраэдра. плоский квадрат — к вершинам квад

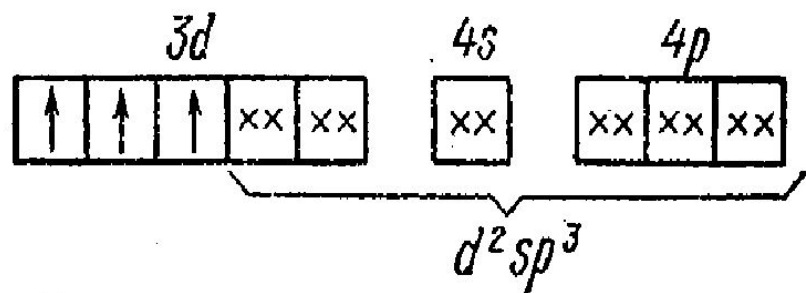
Тип гибридизации	$\left\{ \begin{array}{l} d^2sp^3 \text{ или } sp^3d^2 - \text{октаэдр} \\ sp^3 - \text{тетраэдр} \\ dsp^2 - \text{квадрат} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{симметрия} \\ \text{координационного} \\ \text{полиэдра} \end{array} \right\}$
---------------------	--	---

Электронная конфигурация d^3 , центральный ион Cr^{3+} , комплекс $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. Согласно *МВС* этот комплекс должен быть парамагнитным, содержать три неспаренных электрона. Измерение магнитного момента подтверждает это. Следовательно, электронная конфигурация невозбужденного иона Cr^{3+}

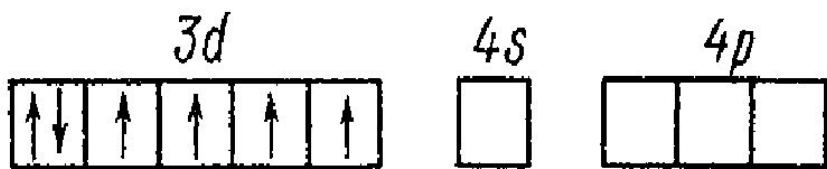


сохраняется в комплексном аммиакате $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. Действительно, пустых энергетических ячеек на электронных подуровнях $3d, 4s, 4p$ ровно столько, сколько необходимо для образования октаэдрического комплекса (гибридизация типа d^2sp^3).

Так как при комплексообразовании у Cr^{3+} не происходит изменения числа неспаренных электронов, такой комплекс называется спин-свободным, или высокоспиновым:

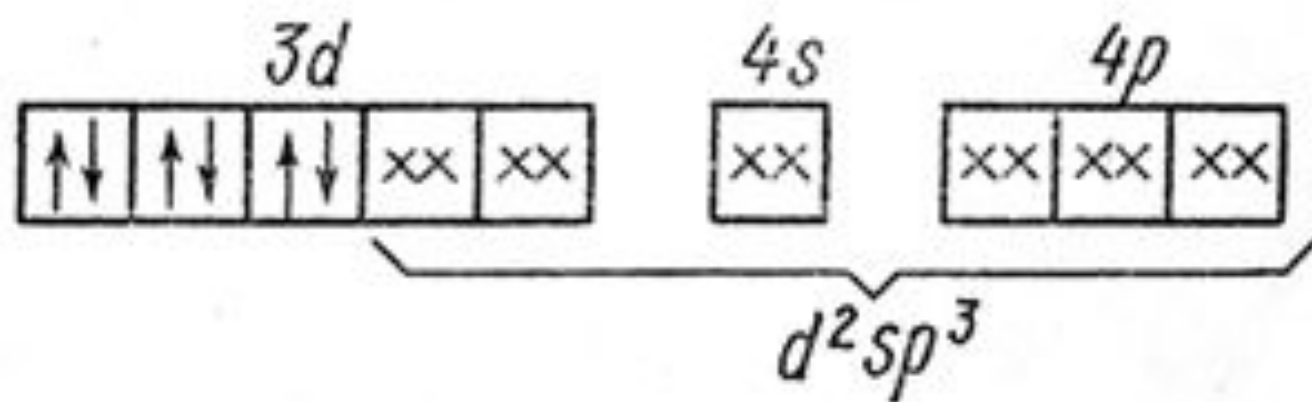


Электронная конфигурация d^6 , центральный ион Co^{3+} , комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Для «свободного» иона Co^{3+} (невозбужденное состояние) характерно следующее распределение электронов по подуровням:



Чтобы в комплексе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ было возможно октаэдрическое (d^2sp^3) распределение шести лигандов (Co^{3+} координирует шесть атомов азота молекул аммиака), необходимо освободить две энергетические ячейки на $3d$ – подуровне иона Co^{3+} . Это можно сделать двумя способами:

- 1. спарить электроны на подуровне;
- 2. распределить их в соответствии с правилом Гунда на более высоколежащие в энергетическом отношении орбитали, т.е. на следующий энергетический уровень. Ясно, что энергетически более выгоден первый вариант:



Согласно *MBC* этот комплекс должен быть диамагнитным. Эксперимент подтверждает правильность такого предположения. При образовании $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ произошло изменение числа неспаренных электронов Co^{3+} вследствие их спаривания. Поэтому диамагнитный комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ относят к числу спин-спаренных, или низкоспиновых, комплексов.

Однако не все октаэдрические комплексы Co^{3+} построены так, как его гексааммиакат. Например, комплекс $[CoF_6]^{3-}$ является парамагнитным (спин-свободным, высокоспиновым). Это не укладывалось в представления *МВС*. Поэтому было предложено ввести понятия о так называемых внешне- и внутриорбитальных комплексах.

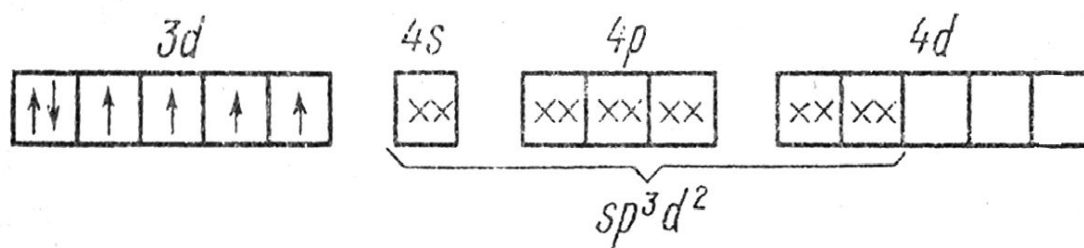
- И те и другие образуются за счет донорно-акцепторных связей. Во внутриорбитальных комплексах электронные пары лиганда размещаются на свободных внутренних орбиталях иона-комплексобразователя, а во внешнеорбитальных комплексах — на внешних орбиталях, обладающих более высокой энергией, чем внутренние.

Приведенные выше в качестве примера комплексы $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ принадлежат к числу внутриорбитальных. Действительно, в обоих случаях в гибридизацию d^2sp^3 вовлекаются внутренние орбитали, на которых располагаются и электроны лигандов, и валентные электроны Cr^{3+} и Co^{3+} .

Правда, один из упомянутых аммиакатов — $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ - является высокоспиновым, спин-свободным и парамагнитным комплексом, другой — $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — низкоспиновым, спин-спаренным, диамагнитным. Таким образом, внутриорбитальные комплексы могут сильно различаться по своим свойствам и строению.

Примером внешнеорбитального комплекса может быть $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

МВС следующим образом изображает его строение:



Внешнеорбитальные комплексы, как правило, являются высокоспиновыми, спин-свободными, парамагнитными.

Несмотря на введение понятий о внешне- и внутриорбитальном комплексах, *MBC* многие проблемы строения и свойств комплексов не решает. Например, *MBC* не объясняет спектры поглощения комплексных соединений, так как не учитывает возможность возникновения возбужденных состояний.

Кроме того, *МВС* рассматривает образование только связывающих σ – молекулярных орбиталей, образование π – связей и разрыхляющих орбиталей не обсуждается. Не получили удовлетворительного объяснения строение и свойства многих сложных комплексных соединений.

Таким образом, метод валентных связей успешно объясняет определенные значения координационных чисел и геометрическое строение комплексов. Правильно описываются с позиций этого метода магнитные свойства (диамагнитность или парамагнитность) комплексов. Однако эти предсказания можно сделать, лишь приняв гипотезу о внутри- и внешнеорбитальной гибридизации, кстати очень плохо обоснованную теоретически.

Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля является развитием простой электростатической теории образования комплексов. Она лучше всего применима к соединениям элементов и позволила достаточно полно объяснить их свойства. Суть этой теории состоит в следующем: **химическая связь в комплексе осуществляется за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженным центральным атомом и лигандами, которые рассматриваются как точечные отрицательные заряды или диполи, располагающиеся в пространстве так, чтобы достигалась минимальная энергия отталкивания этих зарядов**

- Таким образом, в это условие выполняется, если лиганды располагаются в вершинах октаэдра (при координационном числе центрального иона равном 6) или в вершинах тетраэдра (при координационном числе 4), т.е. рассматривается влияние лигандов на d-орбитали комплексообразователя.

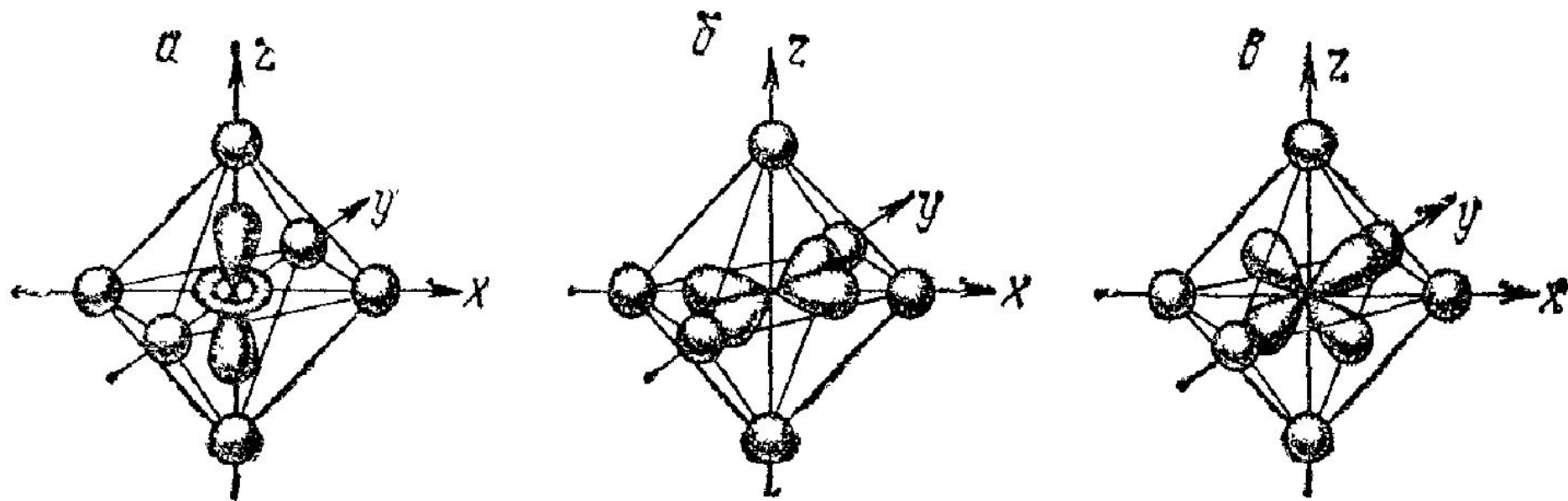


Рисунок 8.1 – Орбитали d_{z^2} (а); $d_{x^2-y^2}$ (б) и d_{xx} (в) в октаэдрическом поле лигандов (лиганды условно обозначены в виде шариков)

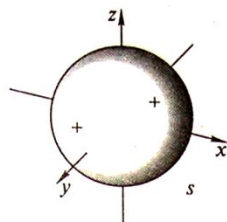
Форма и расположение d – орбиталей в пространстве представлены на рис. В свободном ионе энергии всех d – электронов, находящихся на одном энергетическом уровне, равны между собой. Согласно *ТКП* d – орбитали центрального атома, попадая в поле лигандов, изменяют свою энергию, при этом происходит снятие вырождения.

Однако влияние лигандов на различные d –орбитали различно. Энергия электронов на d –орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на d –орбиталях, удаленных от лигандов, меньше, т.е. под действием лигандов происходит расщепление d –орбиталей по энергии. Рассмотрим, что происходит при октаэдрическом и тетраэдрическом расположениях лигандов около комплексообразователя.

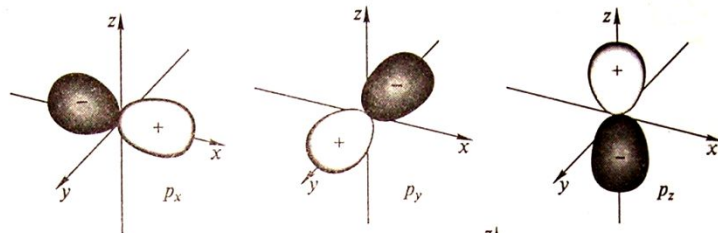
Для октаэдрического комплекса орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ становятся менее выгодными (имеют бо'льшую энергию), чем три орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , которые, наоборот, имеют меньшую энергию. Это объясняется тем, что отрицательно заряженные лиганды располагаются прямо напротив d_{z^2} – и $d_{x^2-y^2}$ – орбиталей и находящиеся на них электроны испытывают наибольшее отталкивание

d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} – орбитали, напротив, направлены между лигандами и поэтому их электростатическое отталкивание от лигандов будет существенно меньше

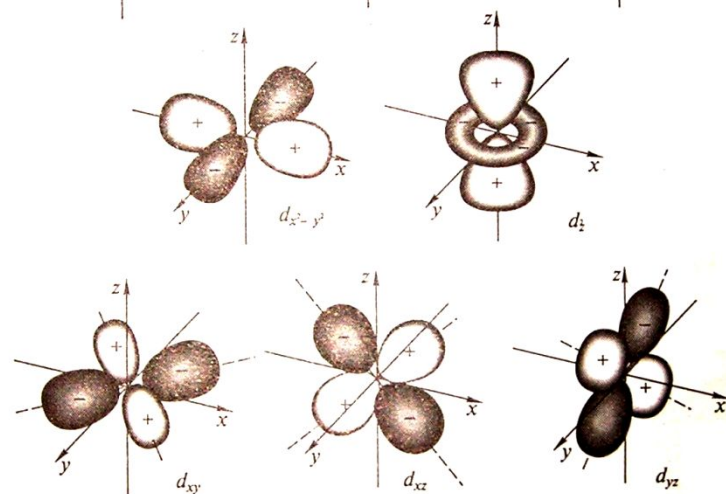
$l=0$
(s)



$l=1$
(p)

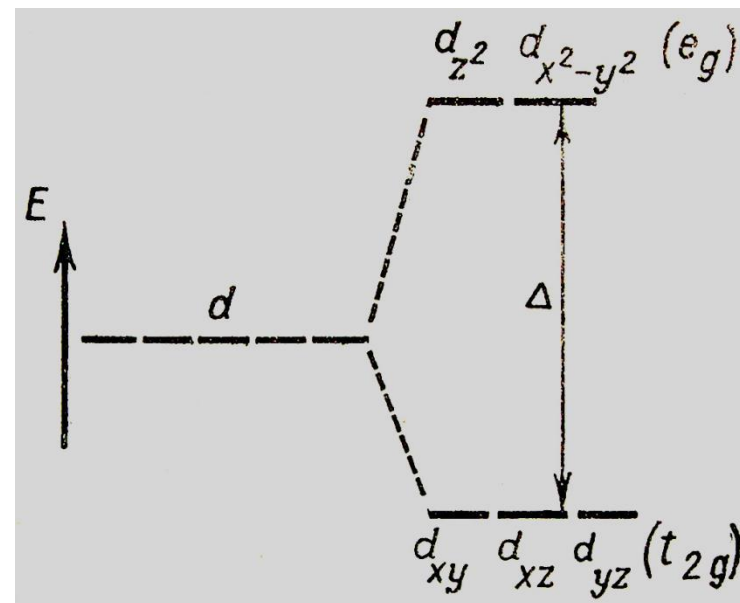
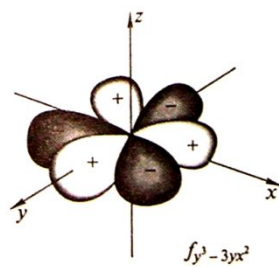


$l=2$
(d)



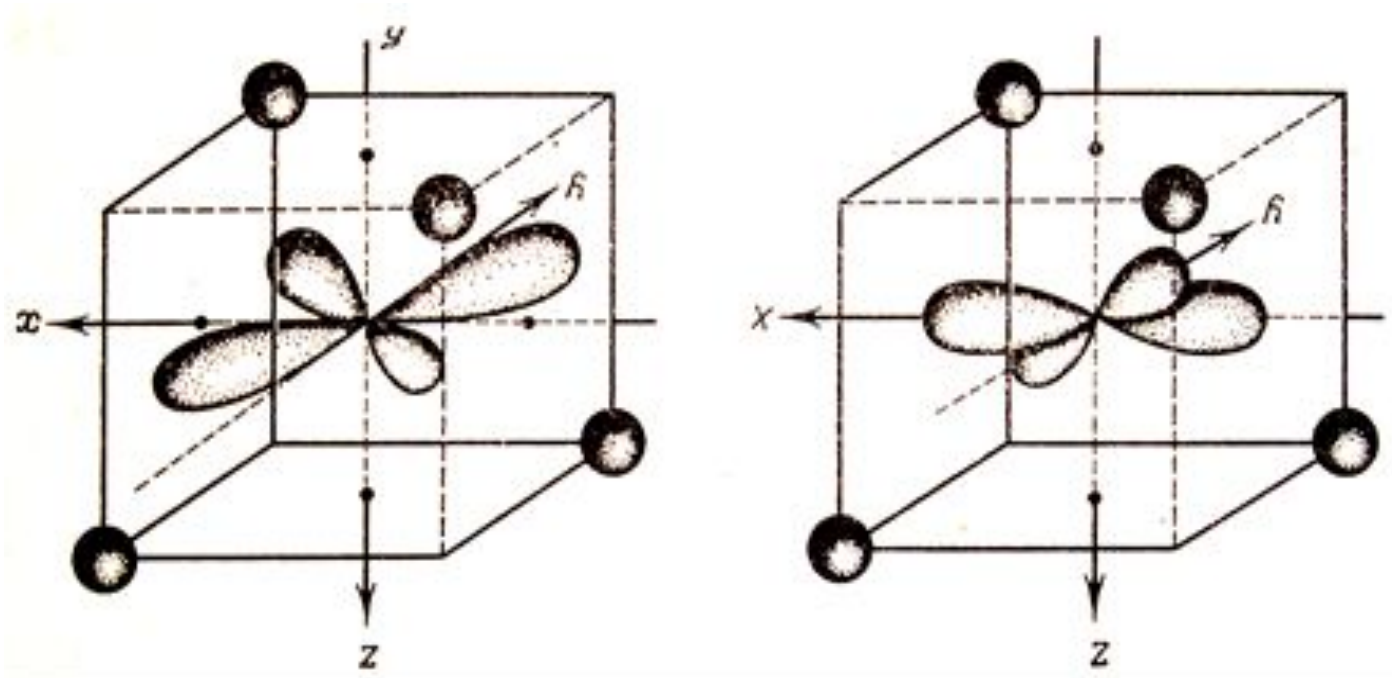
$l=3$
(f)

Пример одной
из семи орбиталей



Противоположная картина наблюдается в тетраэдрическом комплексе. С направлением на лиганды в данном случае совпадают оси орбиталей d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} . Наименьшее взаимодействие с лигандами испытывают электроны, находящиеся на орбиталях d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. С точки зрения ТКП именно эти две орбитали предпочтительно должны быть заняты электронами

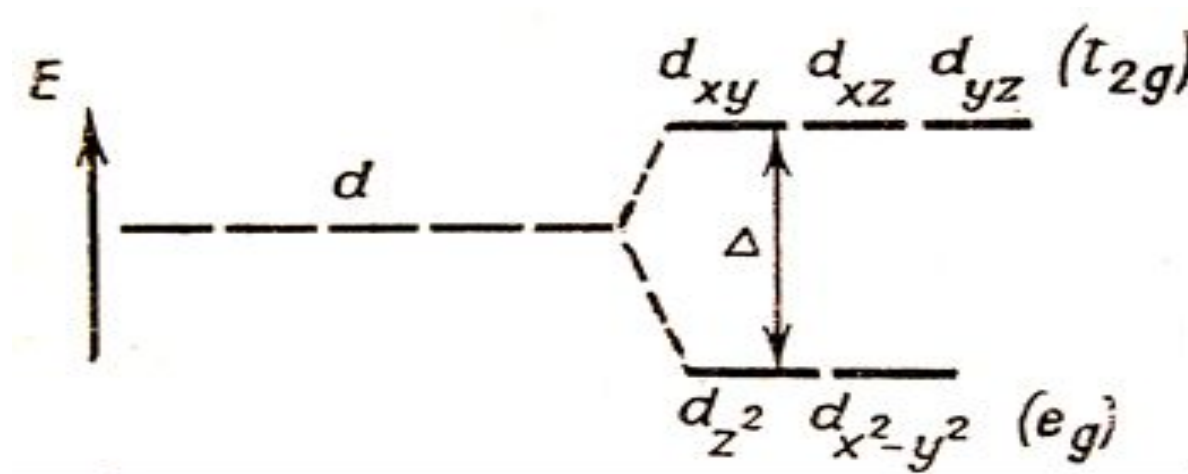
Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xx} (б) в тетраэдрическом поле лигандов



Таким образом, d – орбитали центрального иона металла в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов энергетически не равноценны

Три энергетически выгодные d – орбитали иона металла в октаэдрическом комплексе обозначают t_{2g} , две невыгодные - e_g . В тетраэдрическом комплексе энергетически более выгодными являются две орбитали e_g , а три t_{2g} – орбитали имеют более высокую энергию и поэтому невыгодны для заполнения электронами.

Схема расщепления энергетического подуровня d – электронов в тетраэдрическом поле



Значение Δ зависит как от природы центрального атома, так и от природы лигандов: лиганды, создающие сильное поле, вызывают большее расщепление энергетических уровней, т.е. более высокое значение Δ . По способности вызывать расщепление d – подуровня лиганды располагаются в ряд:

**Лиганды
сильного поля
 $\text{CO}, \text{CN} > \text{NO}_2^- >$**

**Лиганды
среднего поля
 $\text{NH}_3 > \text{CNS}^- > \text{H}_2\text{O} >$**

**Лиганды слабого
поля
 $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$**

- Этот ряд, называемый **спектрохимическим**, был найден в результате экспериментального исследования комплексов. Однако не в состоянии объяснить такое расположение лигандов, связанное с их электронной структурой, поскольку данная теория не принимает ее во внимание. Так как параметр расщепления зависит от типа координации центрального атома, его заряда, электронной конфигурации и природы лиганда, то кратко рассмотрим влияние каждого из них.

На параметр Δ влияет как число лигандов, окружающих ион-комплексообразователь, так и их взаимное расположение. Энергия расщепления октаэдрическим полем лигандов ($\Delta_{окта}$) всегда больше, чем тетраэдрическим, содержащим те же лиганды:

$$\Delta_{окта} = \frac{9}{4} \Delta_{тетра} .$$

Это объясняется разной величиной электростатического взаимодействия электронов центрального атома с лигандами.

Обе теории, *ТКП* и *ВС*, учитывают число спаренных и неспаренных электронов у иона металла. Электроны центрального иона распределяются по *d* – орбиталям так, чтобы образовалась система с минимальной энергией. Это может быть достигнуто двумя способами (по аналогии с методом валентных связей):

1. размещением электронов на t_{2g} – орбиталях, отвечающих более низкой энергии, т.е. спарить электроны на d – подуровне;
2. равномерным распределением их по всем d – орбиталям, в соответствии с правилом Гунда.

Если общее число электронов, находящихся на d – орбиталях центрального иона, не превышает трех, то они размещаются на орбиталях более низкого энергетического подуровня t_{2g} по правилу Гунда. Так, у иона Cr^{3+} , имеющего электронную конфигурацию $3d^3$, каждый из трех d – электронов занимает одну из трех t_{2g} – орбиталей.

Иное положение складывается, когда на d – орбиталях центрального иона находится большое число электронов. Размещение их в соответствии с правилом Гунда требует затраты энергии для перевода некоторых электронов на e_g – орбитали. С другой стороны, при размещении максимального числа электронов на t_{2g} – орбиталях нарушается правило Гунда и, следовательно, необходима затрата энергии для перевода некоторых электронов на орбитали, на которых уже имеется по одному электрону

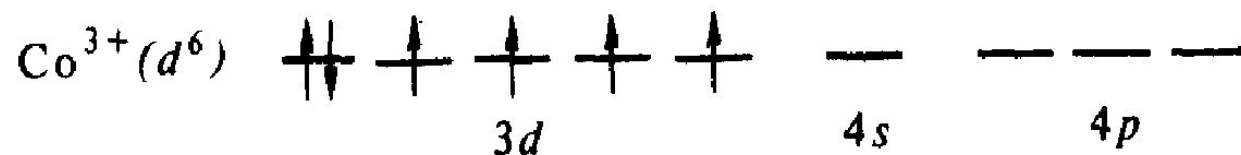
. Это так называемая **энергия спаривания P** , расходуемая на преодоление отталкивания электронов. Она определяется как разность энергий межэлектронного взаимодействия низкоспиновой и высокоспиновой конфигураций, деленная на число спаривающихся электронов.

Поэтому в случае слабого поля, т.е. небольшой величины энергии расщепления, энергетически более выгодным оказывается равномерное распределение d –электронов по всем d –орбиталям (в соответствии с правилом Гунда); при этом центральный ион сохраняет высокое значение спина, так что образуется **высокоспиновый парамагнитный комплекс**. В случае же сильного поля (высокое значение энергии расщепления) энергетически более выгодным будет размещение максимального числа электронов на t_{2g} –орбиталях; при этом создается **низкоспиновый диамагнитный комплекс**.

Очевидно, что низкоспиновое состояние реализуется тогда, когда $P < \Delta$, а высокоспиновое – когда $P > \Delta$. В табл. приведены значения энергии расщепления (Δ) и энергии спаривания (P) для некоторых комплексов d – элементов.

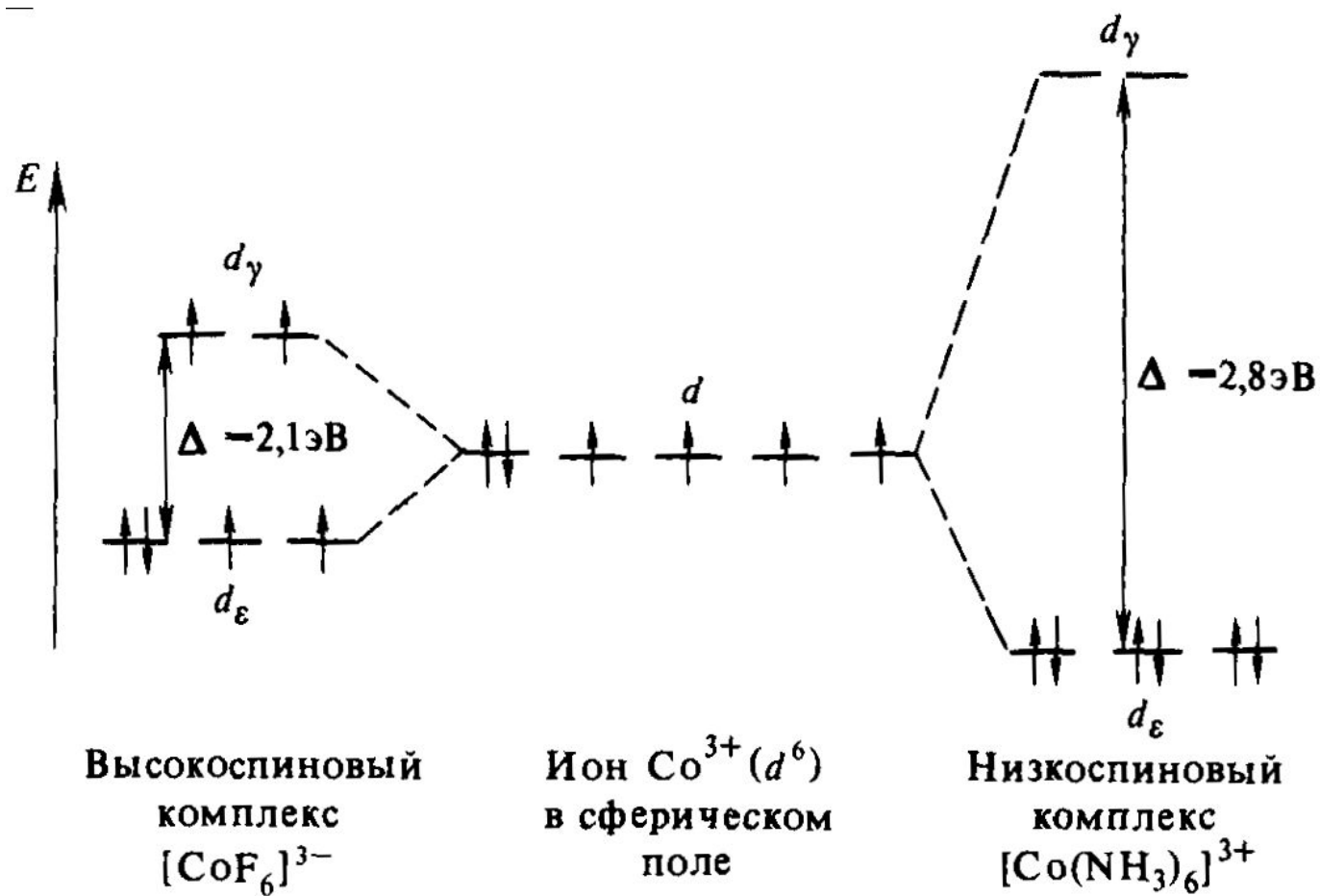
Центральный ион	Энергия спаривания (P), кДж / моль	Энергия расщепления (Δ), кДж / моль			
		F^-	H_2O	NH_3	CN^-
Октаэдрические комплексы					
$Cr^{2+}(3d^4)$	280,4	-	165,8	205,6	-
$Cr^{3+}(3d^3)$	-	181,3	207,6	257,7	318,5
$Mn^{2+}(3d^5)$	304,2	90,2	101,4	-	308,9
$Fe^{2+}(3d^6)$	209,9	106,1	124,1	153,9	403,2
$Fe^{3+}(3d^5)$	357,9	140,8	163,4	202,8	417,6
$Co^{2+}(3d^7)$	304,2	95,4	110,9	132,4	-
$Co^{3+}(3d^6)$	250,5	155,0	217,0	273,2	405,6
$Rh^{3+}(4d^6)$	-	-	-	407,9	-
$Ir^{3+}(5d^6)$	-	-	-	478,5	-
Тетраэдрические комплексы					
$Co^{2+}(3d^7)$	304,2	Cl^-	Br^-	I^-	NCS^-
		39,5	34,7	32,3	56,2

В качестве примера рассмотрим характер распределения $3d$ – электронов иона Co^{3+} при образовании октаэдрических комплексов $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. В свободном ионе Co^{3+} ($3d^6$) электроны располагаются следующим образом



Рассчитано, что энергия отталкивания электронов одной и той же орбитали для иона Co^{3+} равна $250,5 \text{ кДж / моль}$, энергия расщепления его $3d$ – орбиталей в октаэдрическом поле ионов F^- составляет $155,0 \text{ кДж / моль}$, а в поле молекул NH_3 – $273,2 \text{ кДж / моль}$, так как аммиак является лигандом более сильного поля, чем фторид-ион

Поэтому число неспаренных электронов на орбиталях расщепленных уровней Co^{3+} такое же, как и в свободном ионе. Но в сильном поле, создаваемом молекулами NH_3 , энергия расщепления бо́льшая, и энергетически более выгодно, когда d – электроны иона Co^{3+} располагаются только на нижних d – орбиталях.



По характеру распределения электронов по орбиталям Co^{3+} ион $[CoF_6]^{3-}$ является высокоспиновым (четыре неспаренных электрона), а ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ - низкоспиновым комплексом (неспаренные электроны отсутствуют).

В соответствии с характером распределения по d – орбиталям комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ диамагнитен, а комплекс $[CoF_6]^{3-}$ парамагнитен

В тетраэдрических комплексах расщепление (отталкивание орбиталей) также зависит от соотношения Δ и P , но поскольку

$$\Delta_{тетра} < \Delta_{окта}$$

тетраэдрические комплексы чаще бывают высокоспиновыми, чем октаэдрические, т.к. в этом случае $P < \Delta$.

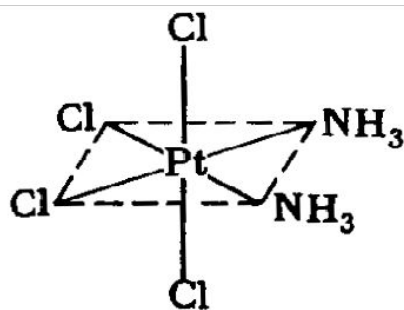
Изомерия комплексных соединений

Изомеры – вещества, имеющие одинаковый количественный и качественный состав, но различное строение, а, следовательно, и различные свойства.

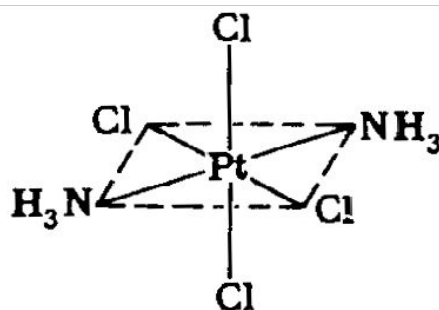
Причем это различие сохраняется не только в кристаллическом состоянии, но и в растворах.

Многообразие комплексных соединений является причиной множества типов изомерии характерных для этого класса веществ. Приведем некоторые из них.

1. Геометрическая (пространственная) изомерия обусловлена неодинаковым расположением в пространстве разнородных лигандов вокруг комплексообразователя. Например, в комплексных соединениях $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ и $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Диамминтетрахлорплатина $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ существует в виде двух соединений октаэдрического строения:



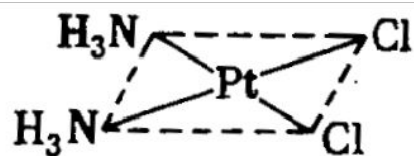
цис-изомер
(оранжевого цвета)



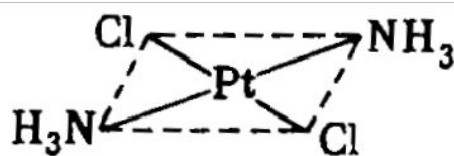
транс-изомер
(желтого цвета)

В первом соединении молекулы аммиака расположены в соседних вершинах октаэдра. Такие соединения называются *цис* – изомерами (*cis* - по одну сторону). Во втором соединении молекулы аммиака расположены в противоположных вершинах октаэдра. Такого типа соединения называются *транс* – изомерами (*trans* – по ту сторону).

Соединения $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ - квадратный комплекс также существует в виде *цис* – и *транс* – изомера:



цис – изомер
(оранжево-желтый)



транс – изомер
(светло-желтый)

В случае однородных лигандов $[Pt^{2+}(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Pt^{4+}(NH_3)_6]^{4+}$ геометрическая изомерия отсутствует, так как лиганды (молекулы) располагаются в пространстве вокруг комплексообразователя симметрично.

Координационное
число

Ионы-комплексобразователи

2

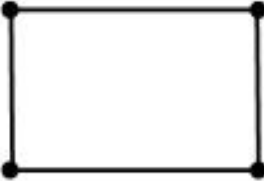
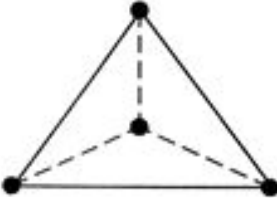
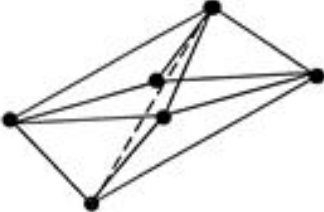
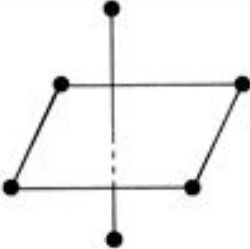
Cu^+, Ag^+, Au^+

4

$Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Pt^{2+}, Al^{3+}, Au^{3+}$

6

$Fe^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Pb^{4+}, Pt^{4+}$

Координационное число	Геометрическая конфигурация	Название конфигурации
2		линейная
4		плоская
4		тетраэдрическая
6		<u>октаэдрическая</u>
6		

Цис – и *транс* – изомеры обычно различаются по цвету, величине растворимости, реакционной способности, дипольному моменту, способам получения и т.д.

Кроме геометрической изомерии, известны и другие виды изомерии комплексных соединений, обусловленные различным положением и связью лигандов во внутренней сфере. Гидратная изомерия имеет место при переходе воды из внутренней сферы во внешнюю, например $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. При этом цвет комплекса меняется от сине-фиолетового у $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ до светло-зеленого у $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$.

Ионизационная изомерия определяется различным распределением ионов между внутренней и внешней сферами, например: $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ - красно-фиолетовый и $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ - красный.

Для того, чтобы доказать существование ионизационных изомеров достаточно провести простые качественные реакции:

В первом случае можно добавить растворимую соль бария ($BaCl_2$) и получим осадок $BaSO_4$.

Во втором случае добавим $AgNO_3$, а в осадке получим $AgBr$

Координационная изомерия связана с переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому; $[Co(NH_3)_6Br] \cdot [Cr(CN)_6]$ и $[Cr(NH_3)_6] \cdot [Co(CN)_6]$.