



УДК 543

Составители: **В.С. Аксёнов,** В.С. Мальцева, О.В. Бурыкина

Рецензент

Доктор химических наук, профессор *Ф.Ф. Ниязи*

Комплексные соединения: Методические указания к самостоятельной работе по дисциплинам «Химия», «Общая и неорганическая химия» /Юго-Зап. гос. ун-т; Сост.: **В.С. Аксёнов,** В.С. Мальцева, О.В. Бурыкина. Курск 2013, 17 с.: табл.1, прилож. 2. Библиогр.: с.17.

Излагаются методические материалы по структуре и поведению в водных растворах комплексных соединений.

Предназначены для студентов химического и нехимического профиля.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.

Усл.печ.л. . Уч.изд.л . Тираж 50 экз. Заказ . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет октября, 94

**СОДЕРЖАНИЕ:**

|   |    |
|---|----|
| Введение  | 4  |
| Контрольные вопросы   | 5  |
| 1. Строение комплексных соединений                            | 6  |
| 2. Номенклатура комплексных соединений                        | 8  |
| 3. Устойчивость комплексных соединений                        | 10 |
| 4. Двойные соли   | 12 |
| Лабораторная работа   | 13 |
| Индивидуальные задания  | 15 |
| Приложение 1  |    |
| Константы нестойкости некоторых<br>комплексных ионов          | 20 |
| Приложение 2  |    |
| Произведение растворимости некоторых<br>малорастворимых солей | 20 |
| Библиографический список                                      | 21 |

## **ВВЕДЕНИЕ**

Методические указания предназначены для студентов 1 курса, изучающих дисциплины «Химия» и «Общая и неорганическая химия»

Цель методических указаний - ознакомить студентов со строением комплексных соединений и их номенклатурой, научить студентов определять основные характеристики комплексных соединений: заряд иона, степень окисления комплексообразователя, координационное число; сравнивать устойчивость комплексов между собой. Методические указания помогут студентам проводить расчеты, связанные с определением возможности разрушения или образования комплексных соединений.

Материал обучающей программы разбит на 4 раздела, приведен разбор типовых примеров, описание лабораторной работы, необходимые справочные данные для выполнения индивидуальных заданий, варианты индивидуальных заданий.

Данные методические указания могут быть использованы в лабораторном практикуме, индивидуальной, аудиторной самостоятельной работе студентов, а так же в качестве пособия для внеаудиторной подготовки.

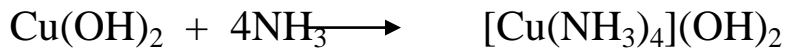
### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие соединения называются комплексными? Из каких частей состоят эти соединения?
2. Как определить заряд комплексного иона? Заряд комплексообразователя? Какие частицы могут выступать в качестве центрального атома?
3. Что такое дентантность? Координационное число? Может ли координационное число быть больше количества лигандов? Почему?
4. Как ведут себя в растворе комплексные соединения? Комплексные ионы?
5. Что представляет собой константа нестойкости? Как она связана с устойчивостью соединения?
6. Какие соединения называются двойными солями?
7. Можно ли двойные соли отнести к классу комплексных соединений? Почему?

## 1. Строение комплексных соединений.

Если одна из взаимодействующих частиц (молекул, атомов, ионов) имеет атом со свободными орбиталями, а другая - атом с парой неподеленных электронов, то между ними происходит донорно-акцепторное взаимодействие, которое приводит к образованию ковалентной  $\sigma$  связи. При этом один участник процесса - донор - предоставляет пару электронов, а второй - акцептор - вакантную орбиталь.

Сложные соединения, у которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, получили название комплексных или координационных соединений.



*комплексные соединения*

Согласно координационной теории швейцарского ученого А. Вернера комплексные соединения состоят из двух сфер: *внешней* и *внутренней*.

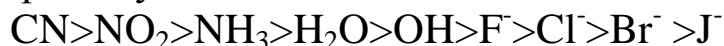
**Внутренняя сфера**, называемая также *комплексным ионом* или *комплексом*, включает центральный ион или атом (*комплексобразователь*) вокруг которого координируются отрицательно заряженные ионы или нейтральные молекулы (*лиганды*). При записи комплексного соединения внутреннюю сферу или комплексный ион заключают в квадратные скобки, например:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

**Внешняя сфера** называется также *противоионом*. Суммарный заряд ионов внешней сферы равен по знаку и противоположен по величине заряду комплексного иона. В приведенных примерах внешние сферы составляют ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Внешняя сфера определяет, к какому типу веществ принадлежат комплексное соединение. Это могут быть комплексные кислоты, комплексные основания и комплексные соли. Комплексные кислоты состоят из комплексного аниона и ионов  $\text{H}^+$  во внешней сфере. Комплексные основания состоят из комплексного катиона и ионов  $\text{OH}^-$  во внешней сфере. Комплексные соли могут содержать либо комплексный катион, либо комплексный анион, либо одновременно и комплексный катион и комплексный анион.

**Комплексообразователями** в приведенных выше примерах являются ион железа  $\text{Fe}^{3+}$  в  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$  и ион меди  $\text{Cu}^{2+}$  в  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . В рассматриваемых здесь типах комплексов комплексообразователями служат атомы или ионы, имеющие вакантные орбитали, следовательно, комплексообразователи выполняют акцепторные функции при образовании связей с лигандами. Способность к комплексообразованию возрастает с увеличением заряда иона и уменьшением его размера. Ионы d-элементов являются обычно более сильными комплексообразователями, чем ионы s- и p-элементов периодической таблицы. Число  $\sigma$ -связей, образуемых комплексообразователем с лигандами, называют *координационным числом* (к.ч.), которое является одной из основных характеристик комплекса. К.ч. различных комплексообразователей имеют значения от 2 до 10, причем к.ч. 6 или 4 имеют 95% всех комплексов. Реже встречаются к.ч. = 2 и 8. У комплексообразователей  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  к.ч. равно 6; у  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  к.ч. равно 4;  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  образуют комплексы с к.ч. 6 и 4, ион  $\text{Cu}^{2+}$  может образовывать комплексы с к.ч. 2 и 4, ион  $\text{Ag}^+$  образует, как правило, комплексы с к.ч. 2.

**Лиганды.** К числу лигандов относятся простые анионы, такие, как  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , сложные анионы, например:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , молекулы, например:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ . Ионы или отдельные атомы ионов и молекул лигандов имеют неподеленные пары электронов, следовательно, выполняют роль доноров в  $\sigma$ -связях с комплексообразователем.

Электронодонорная способность лигандов называется *силой поля* лигандов. Большой силой поля обладают лиганды, содержащие небольшие атомы с низкой электроотрицательностью. При наличии нескольких потенциальных лигандов они занимают места в комплексе в порядке уменьшения силы их поля:



В зависимости от числа координационных мест, которые лиганд занимает вокруг комплексообразователя, различают лиганды *монодентантные* (занимают одно место), *бидентантные* (занимают два места) и *полидентантные*. Все упомянутые выше лиганды являются монодентантными. К бидентантным лигандам относится, например, этилендиамин  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

В зависимости от заряда различают комплексы *анионные*, например:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , *катионные*, например:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и *нейтральные*:  $[\text{Ni}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Нейтральные комплексы не имеют внешней сферы. Заряд комплекса численно равен алгебраической сумме заряда центрального иона и зарядов лигандов. Он равен по величине и противоположен по знаку суммарному заряду ионов внешней сферы. Лиганды, являющиеся молекулами, вносят нулевой вклад в общий заряд комплексной частицы.

## 2. Номенклатура комплексных соединений.

Для комплексных соединений с 1963 г. используют рациональную номенклатуру. По этой номенклатуре в соединении сначала называют анион, а затем в родительном падеже - катион.

В названии комплексной частицы в определенном порядке перечисляются все ее составные части: вначале называют лиганды ионного происхождения, а затем молекулярного. Все лиганды перечисляются в алфавитном порядке. К корню обычного латинского названия анионного лиганда добавляется окончание  $-o$ :  $\text{F}^-$  - фторо-,  $\text{Cl}^-$  - хлоро-,  $\text{CN}^-$  - циано-,  $\text{NCS}^-$  - родано,  $\text{NO}_2^-$  - нитрито,  $\text{SO}_4^{2-}$  - сульфато,  $\text{CO}_3^{2-}$  - карбонато,  $\text{OH}^-$  - гидроксо- и т.д.

После ионных приводятся молекулярные лиганды (нейтральные молекулы) со своими специфическими названиями ( $\text{H}_2\text{O}$  - аква,  $\text{NH}_3$  - аммин,  $\text{CO}$  - карбонил,  $\text{NO}$  - нитрозил) в именительном падеже (без буквы "о").

Если в составе комплексного иона имеется несколько лигандов одного вида, их число указывают перед их названием греческими числительными (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д.)

Комплексообразователь указывают последним. Если он входит в состав катиона или нейтрального комплекса, то ему дается русское название данного элемента. Нейтральный комплекс записывается подобно катиону, но в именительном падеже.

Комплексный анион записывается аналогично названию катиона, но с добавлением суффикса *-at*, который добавляется к латинскому названию элемента-комплексообразователя. В названии катиона и аниона, если комплексообразователь способен проявлять несколько степеней окисления, то после его названия в скобках



римской цифрой указывают его степень окисления. В названии нейтрального комплекса это обычно не делается, т.к. из самого факта нейтральности легко определить с.о. комплексообразователя.

**Пример 1.** Дать названия нижеприведенным комплексным соединениям: указать класс соединения. Найти заряд комплексного иона (комплекса), координационное число и заряд комплексообразователя. Указать функции всех частиц в комплексном соединении.



Название: хлорид хлоропентаамминплатины (IV)

Класс соединения: Соль с комплексным катионом.

Заряд комплексного иона: +3 (Равен по величине и противоположен по знаку заряду трех ионов внешней сферы  $\text{Cl}^-$ ).

Координационное число: 6 (лиганды: ион  $\text{Cl}^-$  и 5 молекул  $\text{NH}_3$ , все лиганды монодентантные).

Заряд комплексообразователя: +4 (Сумма зарядов всех частиц в молекуле должна быть равна нулю.  $[\text{X}+(-1)+5\cdot 0]+(3\cdot -1)=0$ ;  $\text{X}=+4$ ).

Функции частиц:  $\text{Pt}^{+4}$  - комплексообразователь, 5 молекул аммиака и 1 хлорид-ион – лиганды, 3 хлорид-иона - внешняя сфера.

**б)  $[\text{CoOH}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$**  - гидроксид гидроксодиамиин-триакобальта (II). Во внешней сфере, вне квадратных скобок, один ион  $\text{OH}^-$ , значит соединение является комплексным основанием, а заряд комплексного иона +1, координационное число 6 (в квадратных скобках 6 лигандов). Заряд комплексообразователя вычисляется:  $[\text{X}+(-1)+2\cdot 0+3\cdot 0]+(-1)=0$ .  $\text{X}=+2$ .

$\text{Co}^{2+}$  - комплексообразователь, 1 гидроксид-ион, 2 молекулы аммиака и 3 молекулы воды - лиганды, 1 гидроксид-ион во внешней сфере.

**в)  $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$**  - трихлоротриамминхром. Нет внешней сферы, значит - нейтральный комплекс, заряд комплекса равен нулю, координационное число 6 (в квадратных скобках 6 монодентантных лигандов).

Заряд комплексообразователя вычисляется:  $[\text{X}+(3\cdot -1)+3\cdot 0]=0$ .  $\text{X}=+3$ .  $\text{Cr}^{3+}$  - комплексообразователь. 3 иона хлора и 3 молекулы аммиака – лиганды, внешней сферы нет.

**г)  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$**  - гексацианоферрат (III) железа (II) - соль с комплексным анионом. Во внешней сфере, вне квадратных скобок,

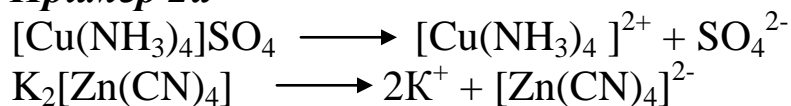
3 иона  $\text{Fe}^{2+}$  (6 положительных зарядов) на 2 комплексных аниона, значит, заряд комплексного иона -3, координационное число 6 (в квадратных скобках 6 монодентантных лигандов  $\text{CN}^-$ ). Заряд комплексообразователя вычисляется:  $3 \cdot 2 + 2 \cdot [X + (6 \cdot -1)] = 0$ .  $X = +3$ .  $\text{Fe}^{3+}$  - комплексообразователь, 6 цианид-ионов - лиганды, 3 иона  $\text{Fe}^{2+}$  на каждые два комплексных иона - внешняя сфера.

д)  $\text{KН}_2[\text{Cr}(\text{NO}_2)_6]$  - дигидрогексанитритохромат (III) калия - кислая соль с комплексным анионом. Во внешней сфере, вне квадратных скобок, один ион  $\text{K}^+$  и два протона  $\text{H}^+$ , значит заряд комплексного иона -3, координационное число 6 (в квадратных скобках 6 монодентантных лигандов  $\text{NO}_2^-$ ). Заряд комплексообразователя вычисляется:  $1 + (2 \cdot 1) + [X + (6 \cdot -1)] = 0$ .  $X = +3$ .  $\text{Cr}^{3+}$  - комплексообразователь, 6 нитрит-ионов - лиганды, 1 ион калия и 2 иона водорода (протона) во внешней сфере.

### 3. Устойчивость комплексных соединений.

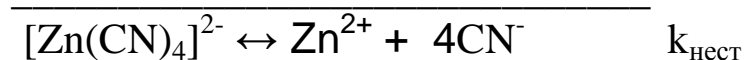
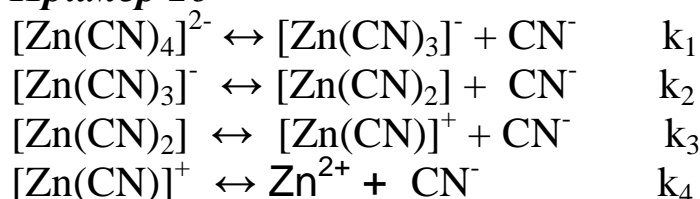
Комплексные соединения диссоциируют в растворах как сильные электролиты на ионы внешней сферы и внутреннюю сферу (комплексный ион). Это - *первичная диссоциация* комплексных соединений. Она протекает одноступенчато и необратимо.

#### Пример 2а



Комплексные ионы, в свою очередь, диссоциируют как слабые электролиты, многоступенчато и обратимо. Это - *вторичная диссоциация* комплексных ионов.

#### Пример 2б



Константа суммарной реакции диссоциации комплекса  $k_{\text{нест}}$  называется *константой нестойкости* и равна произведению констант ступенчатых диссоциаций:

$$k_{\text{нест}} = k_1 * k_2 * k_3 * k_4$$

В соответствии с уравнением равновесия суммарной реакции диссоциации комплекса константу нестойкости можно выразить уравнением:

$$K_{\text{нест}} = a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{CN}^-}^4 / a_{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}}, \quad (1)$$

где буквой  $a$  обозначены равновесные активности соответствующих ионов. При решении реальных задач активности ионов, как правило, заменяются их концентрациями.

Значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов приведены в таблице 3. Чем ниже константа нестойкости комплекса, тем прочнее комплекс, тем меньше концентрация в растворе простых ионов, образующихся при диссоциации комплекса.

В основе всех задач по определению концентрации ионов, образующихся при диссоциации комплекса, лежит уравнение для  $K_{\text{нест}}$  типа (1).

### **Пример 3**

*Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе  $K[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , содержащем, кроме того, 0,01 моль/л KCN.*

**Решение.** Из приложения 1 находим, что константа нестойкости иона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  составляет  $1 \cdot 10^{-21}$ . Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$

Уравнение (1) для данного случая имеет вид

$$K_{\text{нест}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2 / a_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$$

Принимаем, что активности ионов равны их концентрациям. В то время, как равновесная концентрация ионов  $\text{Ag}^+$   $C_{\text{Ag}^+}$  создается только за счет диссоциации комплекса, равновесная концентрация ионов  $\text{CN}^-$  складывается из двух частей:

$$C_{\text{CN}^-} = C'_{\text{CN}^-} (\text{из KCN}) + C''_{\text{CN}^-} (\text{из } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-).$$

В присутствии избытка ионов  $\text{CN}^-$ , создаваемого в результате диссоциации KCN (которую можно считать полной), равновесие диссоциации комплекса смещено влево настолько, что  $C''_{\text{CN}^-} \ll C'_{\text{CN}^-}$ . Количеством ионов  $\text{CN}^-$ , образующихся при вторичной диссоциации комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  можно пренебречь, т.е.  $C_{\text{CN}^-} = 0,01$  моль/л.

Равновесная концентрация комплексных ионов  $C_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$  образуется из ионов, поступающих при первичной диссоциации комплексного соединения, которую можно считать полной ( $C'_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$ )

за вычетом ионов, распавшихся при вторичной диссоциации ( $C''_{[Ag(CN)_2]^-}$ ), т.е.  $C_{[Ag(CN)_2]^-} = C'_{[Ag(CN)_2]^-} - C''_{[Ag(CN)_2]^-}$ .

По той же причине (равновесие диссоциации комплекса сильно смещено влево)  $C''_{[Ag(CN)_2]^-} \ll C'_{[Ag(CN)_2]^-}$  и равновесная концентрация комплексных ионов  $C_{[Ag(CN)_2]^-}$  может быть приравнена общей концентрации комплексной соли (0,05 моль/л). Отсюда

$$K_{\text{нест}} = C_{Ag^+} \cdot C_{CN^-}^2 / C_{[Ag(CN)_2]^-} = C_{Ag^+} \cdot (0.01)^2 / 0.05 = 1 \cdot 10^{-21};$$

$$C_{Ag^+} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л.}$$

*Пример 4.* В 1 л 0,1 М раствора  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$  содержится дополнительно 1 моль аммиака. Произойдет ли выпадение осадка  $AgCl$ , если добавить в этот раствор 1,5 г  $KCl$ ?

Решение. Задача состоит из двух частей. Во-первых, надо найти концентрацию ионом  $Ag^+$  в данном растворе. Решение этой задачи заложено в предыдущем примере. По методике, изложенной в примере 3, рассчитаем, что концентрация ионов серебра в приведенном растворе:  $C_{Ag^+} = 9,3 \cdot 10^{-9}$  моль/л.

Для полного решения задачи надо рассчитать молярную концентрацию ионов  $Cl^-$ , найти произведение концентраций ионов  $Ag^+$  и  $Cl^-$  и сравнить его с  $PP_{AgCl}$ . Если произведение концентраций будет превышать  $PP_{AgCl}$ , осадок выпадет.

Из таблицы 2 находим, что  $PP_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ . Рассчитаем молярную концентрацию ионов  $Cl^-$  ( $C_{Cl^-}$ ) в растворе:

$$C_{Cl^-} = m_{Cl^-} / M_{Cl^-} \cdot V \text{ (моль/л).}$$

Масса ионов хлора  $m_{Cl^-}$  в 1,5 г соли  $KCl$  составляет:

$m_{Cl^-} = 1,5 M_{Cl^-} / M_{KCl} = 1,5 \cdot 35,5 / (39,1 + 35,5) = 0,71$  г. Отсюда  $C_{Cl^-} = 0,71 / 35,5 \cdot 1 = 0,02$  моль/л. Произведение молярных концентраций ионов  $Ag^+$  и  $Cl^-$  составляет:  $9,3 \cdot 10^{-9} \cdot 0,02 = 1,8 \cdot 10^{-10}$ , что не превышает величину  $PP$ . Следовательно, выпадение осадка  $AgCl$  в данном растворе не произойдет.

#### 4. Двойные соли.

Так называются соединения, пограничные между комплексными и обычными солями. В таких соединениях связи между комплексообразователем и лигандами имеют в большей или меньшей степени ионный характер. Для таких соединений допустимы обе формы написания: а) в виде двойных солей; б) в виде комплексных соединений.

Например:  $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O};$   
 $\text{K}_2[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$

Двойные соли отличаются от истинных комплексных солей лишь степенью диссоциации комплексного иона: у первых она практически полная, у вторых - незначительная. Для двойных солей характерны большие значения констант нестойкости (малая устойчивость).  $\text{K}_2[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{K}^+ + [\text{CuCl}_4]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

Образующийся комплексный ион  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  устойчив только в концентрированных растворах и его  $K_{\text{нест}}$  при комнатной температуре выражается:  $K_{\text{нест}} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4 / [\text{CuCl}_4]^{2-} = 2 \cdot 10^{-6}$

Для сравнения:  $K_{\text{нест}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2 \cdot 10^{-13}$ , что на пять порядков ниже. Таким образом, в водных растворах двойные соли практически полностью распадаются на отдельные ионы.



## Лабораторная работа

### *Опыт 1. Получение тетрагидровисмутата калия*

Выполнение опыта. В пробирку с 3-4 каплями раствора нитрата висмута (III) прибавляют по каплям 0,5 н. раствор йодида калия до выпадения темно-бурого осадка йодида висмута. Затем растворить этот осадок в избытке раствора йодида калия.

Каков цвет полученного раствора? Может ли эта окраска обуславливаться присутствием ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ? Какой из ионов может быть комплексообразователем? С какими лигандами он мог образовать в данном растворе сложный ион?

Запись данных опыта. Зная, что состав полученного соединения выражается эмпирической формулой  $\text{KI} \cdot \text{BiI}_3$ , написать его координационную формулу. Написать уравнение реакций: образования йодида висмута, взаимодействие йодида висмута с избытком йодида калия. Написать уравнения электролитической диссоциации полученного комплексного соединения (в молекулярном и молекулярно - ионном виде).

### *Опыт 2. Получение аммиачного комплексного соединения никеля*

Выполнение опыта. Получить осадок гидроксида никеля (II), внося в пробирку 3-4 капли раствора сульфата никеля (II) и такой

же объем раствора гидроксида натрия. Полоской фильтровальной бумаги удалить жидкую фазу.

К осадку добавить 5-6 капель 25%-ного раствора аммиака до растворения гидроксида никеля (II).

Сравнить окраску ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе сульфата никеля с окраской полученного раствора. Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора?

Запись данных опыта. Написать уравнения реакций образования гидроксида никеля (II), взаимодействия гидроксида никеля с аммиаком и уравнение электролитической диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число никеля принять равным шести). Какое основание является более сильным, дигидроксид никеля или соответствующее комплексное соединение? Почему?

### ***Опыт 3. Окисление гексацианоферрата (II) калия***

Выполнение опыта. Поместить в пробирку 4-5 капель раствора перманганата калия, подкислить 2н. серной кислотой и добавить по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия до обесцвечивания раствора.

Запись данных опыта. Написать уравнение реакции, учитывая, что комплекс железа (III) образуется с тем же координационным числом, а перманганат калия в сернокислой среде восстанавливается до сульфата марганца (II).

### ***Опыт 4. Диссоциация двойных солей***

Выполнение опыта. Внести в пробирку 3 капли сульфата хрома (III) и добавьте 2 капли 2 н. раствора щелочи. Выпадающий осадок гидроксида хрома (III) амфотерен и растворится, если добавить еще несколько капель щелочи.

Сделайте такой же опыт с раствором сульфата калия-хрома (III) - хромо-калиевых квасцов  $\text{K}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , представляющих собой двойную соль -  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Выпадает ли в этом случае осадок? Растворяется ли он в избытке щелочи?

Проверьте в новых порциях сульфата хрома и раствора квасцов наличие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , добавляя раствор хлорида бария.

Запись данных опыта. Учитывая результаты опыта, напишите уравнение диссоциации хромо-калиевых квасцов в растворе. Из каких двух солей можно получить эти квасцы? Какие ионы образуются при диссоциации простых солей?

Сформулируйте общность и различие между двойными солями и комплексными соединениями.

### Индивидуальные задания

#### Задание 1

Составьте координационную формулу комплексного соединения:

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| а) $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3$     | л) $2KNO_2 \cdot HNO_2 \cdot Cr(NO_2)_3$ |
| б) $PtCl_4 \cdot 3NH_3$             | м) $Fe(CN)_3 \cdot KCN \cdot 2HCN$       |
| в) $PtCl_4 \cdot 3NH_3$             | н) $Fe(CN)_2 \cdot 2KCN \cdot 2HCN$      |
| г) $KCl \cdot PtCl_4 \cdot NH_3$    | о) $HgI_2 \cdot 2KI$                     |
| д) $SiF_4 \cdot 2HF$                | п) $CoCl_3 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$       |
| е) $2Ba(OH)_2 \cdot 4H_2O$          | р) $CrCl_3 \cdot 2NH_3 \cdot 4H_2O$      |
| ж) $PtCl_4 \cdot 6NH_3$             | с) $Cd(OH)_2 \cdot 4NH_3$                |
| з) $Ba(OH)_2 \cdot Zn(OH)_2$        | т) $Co(OH)_3 \cdot KOH \cdot 2H_2O$      |
| и) $CoCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 2H_2O$ | у) $Na_2SO_4 \cdot Ti_2(SO_4)_3$         |
| к) $CoCl_2 \cdot NH_3 \cdot 4H_2O$  | ф) $NH_4Cl \cdot BiCl_3$                 |

#### Задание 2

1. Привести названия комплексных соединений. Указать класс соединения (основания, соли и т.д.) и функции всех частиц в комплексном соединении.

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов (комплексов).

3. Найти заряд и координационное число комплексообразователя.

|                                 |                         |                                |
|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| а) $[CrCl_2(H_2O)_2(NH_3)_2]Cl$ | $[Pt(CN)_2(NH_3)_2]$    | $\underline{K}[Ag(CN)_2]$      |
| б) $[Pd(CN)_2(NH_3)_2]$         | $Na[ZnF_5]$             | $[\underline{Ag}(NH_3)_2]NO_3$ |
| в) $[Cu(CN)_2(NH_3)_2]$         | $K[Cr(NO_2)_4(H_2O)_2]$ | $[\underline{Cd}(NH_3)_4]Cl_2$ |
| г) $[Cu(NH_3)_3(SCN)]OH$        | $[CrBr_3(H_2O)_2]$      | $\underline{K}_2[CdI_4]$       |
| д) $[Sn(H_2O)_6](OH)_2$         | $[PtCl_4(NH_3)_2]$      | $\underline{Na}_2[HgI_4]$      |
| е) $[Co(CN)_2(H_2O)_4]$         | $[PtCl_3(NH_3)_3]Cl$    | $\underline{K}_2[Hg(SCN)_4]$   |
| ж) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$           | $[CoCl_2(NH_3)_4]$      | $[\underline{Fe}(SCN)](OH)_2$  |
| з) $[Cd(NH_3)_6](OH)_2$         | $[CrCl_2(NH_3)_4]Cl$    | $\underline{K}_3[Fe(CN)_6]$    |

|  |   |   |
|--|---|---|
| и) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$                      | $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_3]$                     | $\text{Ba}[\text{Zn}(\text{CN})_4]$       |
| к) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ | $[\text{MnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$                       | $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ |
| л) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$                     | $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ | $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$     |
| м) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$                         | $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$          | $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$      |
| н) $[\text{TiCl}_2(\text{NH}_3)_2]$                                | $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$          | $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ |
| о) $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$                         | $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2]$             | $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ |
| п) $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$                           | $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$                              | $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$      |
| р) $\text{K}[\text{PtCl}_5(\text{NH}_3)]$                          | $[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$                    | $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$      |
| с) $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4]$                              | $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$          | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ |
| т) $[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$              | $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$                              | $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]$   |
| у) $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$                            | $[\text{MnSO}_4(\text{NH}_3)_4]$                              | $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]$    |
| ф) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$                | $[\text{MnSO}_4(\text{NH}_3)_4]$                              | $\text{H}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$      |

### Задание 2

1. Для тех же комплексных соединений (см. задание 1) написать уравнение первичной диссоциации комплексного соединения на комплексный ион и ион(ы) внешней сферы.
2. Какие из комплексных соединений из вашего набора не будут являться электролитами?
3. Для комплексного иона из подчеркнутого соединения написать уравнения вторичной диссоциации по каждой из ступеней, итоговые уравнения диссоциации и выражения для констант нестойкости  $K_{\text{нест}}$ .

### Задание 3

1. Найти по справочнику (приложение 1) значения  $K_{\text{нест}}$  для комплексного иона из подчеркнутого соединения в вашем наборе, а также для подчеркнутых соединений из предыдущего и следующего наборов (по вертикали).
2. Отмеченные таким образом 3 комплексных иона расположить в порядке повышения их устойчивости в водных растворах.

### Задание 4

Таблица 1 содержит следующие столбцы: 1 - шифр (буква) варианта, 2 - номер данной задачи в задачниках Глинки Н.Л.[4] или Гольбрайха З.Е.[5], 3 - Указано комплексное соединение А, его концентрация  $C_A$  (моль/л) и объем раствора  $V_A$  (л). В столбце 4 указано соединение В, добавленное в раствор, и в столбце 5 - до-



бавленное соединение D (не во всех задачах). Ответить на вопрос в последней графе таблицы.

Данные о  $K_{\text{нест}}$  и ПР брать из таблиц 1 и 2.

Таблица 1

|          | источник         | $A, C_A$ (моль/л),<br>$V_A, (л)$         | Соединение B               | Соединение D           | Вычислить  |
|----------|------------------|--|----------------------------|------------------------|--|
| <b>а</b> | [4]<br>№730      | $[Ag(NH_3)_2]NO_3$<br>0,1 моль/л, 1л     | $NH_3$ ,<br>1 моль         |                        | Концентрацию ионов $Ag^+$  |
| <b>б</b> | [4]<br>№731      | $K_2[Cd(CN)_4]$<br>0,1 моль/л, 1л        | KCN<br>6,5 г/л             |                        | Концентрацию ионов $Cd^{2+}$   |
| <b>в</b> | [4]<br>№732      | $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$<br>0,1 моль/л, 0,5л | $Na_2S_2O_3$<br>0,1 моль/л |                        | Массу $Ag^+$   |
| <b>г</b> | [4]<br>№733а     | $[Ag(NH_3)_2]NO_3$<br>0,1 моль/л, 1л     | $NH_3$ ,<br>1 моль         | $KBr, 10^{-5}$<br>моля | Выпадет ли осадок бромида серебра?   |
| <b>д</b> | [4]<br>№733<br>б | $[Ag(NH_3)_2]NO_3$<br>0,1 моль/л, 1 л    | $NH_3$ ,<br>1 моль         | $KI, 10^{-5}$<br>моля  | Выпадет ли осадок иодида серебра?  |
| <b>е</b> | [4]<br>№734      | $[Ag(NH_3)_2]NO_3$<br>0,1 моль/л, 1 л    | $NH_3$ ,<br>?? моль        | KCl<br>1,5 г           | Ск-ко молей $NH_3$ должно быть в 1л этого раствора, чтобы прибавление 1,5г KCl не вызвало выпадения $AgCl$ ? |
| <b>ж</b> | [4]<br>№735      | $[Ag(NH_3)_2]NO_3$<br>0,1 моль/л, 1 л    | $NH_3$ ,<br>1 моль         |                        | Концентрацию ионов $Ag^+$  |
| <b>з</b> | [5]<br>№719<br>б | $[Ag(NH_3)_2]NO_3$<br>0,08 моль/л, 1 л   | $NH_3$ ,<br>0,8 моль       | NaCl<br>?? г           | Ск-ко г NaCl нужно добавить к 1 л этого раствора для выпадения $AgCl$ ?                                      |
| <b>и</b> | [5]<br>№716      | $K_2[Cd(CN)_4]$<br>0,1 моль/л, 1л        | KCN<br>0,1 моль            |                        | Концентрацию ионов $Cd^{2+}$   |
| <b>к</b> | [5]<br>№717      | $K[Ag(CN)_2]$<br>0,05 моль/л, 1л         | KCN<br>0,1 моль            |                        | Концентрацию ионов $Ag^+$  |

|   |              |   |   |  |  |
|---|--------------|---|---|--|--|
| л | [5]<br>№718  | $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$<br>0,1 моль/л, 1 л | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$<br>25 г |  | Ск-ко граммов серебра содержится в виде ионов в 1 л раствора?  |
| м | [5]<br>№719а | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$<br>0,08 моль/л, 1 л         | $\text{NH}_3$ ,<br>0,8 моль   |  | Концентрацию ионов $\text{Ag}^+$   |
| н | [5]<br>№721  | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$<br>0,1 моль/л, 1 л          | $\text{NH}_3$ ,<br>1 моль   | $\text{Cl}^-$ ??<br>моль/л                               | При какой концентрации ионов хлора начнется выпадение $\text{AgCl}$ ?  |
| о | [5]<br>№723  | $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$<br>0,05 моль/л, 1 л            | $\text{KCN}$<br>0,1 моль  | $\text{S}^{2-}$ ??<br>моль/л                             | При какой концентрации ионов $\text{S}^{2-}$ начнется выпадение осадка $\text{CdS}$ ?  |
| п | [5]<br>№720  | $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$<br>0,05 моль/л, 1 л              | $\text{KCN}$<br>0,1 моль  |  | Концентрацию ионов $\text{Ag}^+$   |
| р | [5]<br>№725  | $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$<br>0,01 моль/л                           | $\text{KI}$ ,<br>0,05 моль  | $\text{S}^{2-}$ из 1 л насыщенного раствора $\text{CdS}$ | Произойдет ли осаждение $\text{HgS}$ при прибавлении к раствору А+В такого количества молей ионов $\text{S}^{2-}$ , которое содержится в 1 л насыщенного раствора $\text{CdS}$ ? |
| с | [5]<br>№726а | $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$<br>0,01 моль/л, 1 л              | $\text{KCN}$<br>0,03 моль   | $\text{KI}$ ,<br>$10^{-3}$ моля                          | Произойдет ли осаждение $\text{AgI}$ при добавлении к раствору А+В $10^{-3}$ моля $\text{KI}$ ?  |
| т | [5]<br>№726  | $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$<br>0,01 моль/л, 1 л              | $\text{KCN}$<br>0,03  | $\text{MnS}$ ,<br>насыщенный                             | Произойдет ли образование осадка $\text{Ag}_2\text{S}$ при добавле-  |

|   |                  |  |                             |   |  |
|---|------------------|--|-----------------------------|---|--|
|   | б                |  | моль                        | р-р,<br>10 мл   | нии к раствору<br>А+В 10 мл насы-<br>щенного раствора<br>MnS?  |
| у | [5]<br>№722а     | [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub><br>0,1 моль/л, 1 л | NH <sub>3</sub> ,<br>1 моль | Ионы<br>Br <sup>-</sup> ,<br>10 <sup>-5</sup> мо-<br>ля | Выпадет ли осадок<br>AgBr при добавле-<br>нии к раствору<br>А+В 10 <sup>-5</sup> моля ио-<br>нов Br <sup>-</sup> ? |
| ф | [5]<br>№722<br>б | [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub><br>0,1 моль/л, 1 л | NH <sub>3</sub> ,<br>1 моль | ионы I,<br>10 <sup>-5</sup> мо-<br>ля                   | Выпадет ли осадок<br>AgI при добавле-<br>нии к раствору<br>А+В 10 <sup>-5</sup> моля ио-<br>нов I <sup>-</sup> ?   |

### ПРИЛОЖЕНИЕ 1

#### Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

| Комплексный ион                          | $K_{\text{нест}}$  | Комплексный ион                   | $K_{\text{нест}}$  |
|--|--------------------|-----------------------------------|--------------------|
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$             | $1 \cdot 10^{-21}$ | $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$      | $5 \cdot 10^{-3}$  |
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$           | $7 \cdot 10^{-8}$  | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   | $1 \cdot 10^{-44}$ |
| $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{3-}$ | $1 \cdot 10^{-13}$ | $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  | $1 \cdot 10^{-22}$ |
| $[\text{CdI}_4]^{2-}$                    | $8 \cdot 10^{-7}$  | $[\text{HgI}_4]^{2-}$             | $1 \cdot 10^{-30}$ |
| $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$          | $1 \cdot 10^{-17}$ | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   | $3 \cdot 10^{-16}$ |
| $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$        | $8 \cdot 10^{-8}$  | $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | $2 \cdot 10^{-9}$  |
| $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$        | $8 \cdot 10^{-6}$  | $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$   | $2 \cdot 10^{-17}$ |
| $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$        | $2 \cdot 10^{-13}$ | $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $4 \cdot 10^{-10}$ |
| $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$          | $5 \cdot 10^{-28}$ |                                   |                    |

### ПРИЛОЖЕНИЕ 2

#### Произведение растворимости некоторых малорастворимых солей

| СОЛЬ              | ПР                   | СОЛЬ | ПР                   |
|-------------------|----------------------|------|----------------------|
| AgBr              | $6 \cdot 10^{-13}$   | CdS  | $7.9 \cdot 10^{-27}$ |
| AgI               | $1.1 \cdot 10^{-16}$ | HgS  | $1.6 \cdot 10^{-52}$ |
| AgCl              | $1.8 \cdot 10^{-10}$ | MnS  | $2.5 \cdot 10^{-10}$ |
| Ag <sub>2</sub> S | $6 \cdot 10^{-50}$   |      |                      |

**Библиографический список**

1. Фролов В.В. Химия. М.: Высшая Школа, 1979. 552 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия М: Высшая школа, 1998. 558 с.
3. Павлов Н.Н. Неорганическая химия М.; Высшая школа, 1986. 336 с
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1984. 264 с.
5. Годьбрайх З.Б. Сборник задач и упражнений по химии. М. Высшая школа, 184, 225 с.





