

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Емельянов Сергей Геннадьевич
Должность: ректор
Дата подписания: 14.06.2024 16:33:18
Уникальный программный ключ:
9ba7d3e34c012eba476ffd2d064cf2781953be730df2374d16f3c0ce536f0fc6

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе

С.Г. Потимова
«14» 02 2024
Потимова
Юго-Западный
государственный
университет»
(ЮЗГУ)



КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методические указания по выполнению лабораторной работы и
для самостоятельной работы студентов технических (нехимиче-
ских) направлений подготовки

Курск - 2024

УДК 547

Составители: Е.А. Фатьянова

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *С.Д. Пожидаева*

Комплексные соединения: Методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов технических (нехимических) направлений подготовки / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.А. Фатьянова. - Курск, 2024. – 20с. – Библиогр.: с. 19.

Могут быть использованы для подготовки к выполнению лабораторной работы, а также для самостоятельной работы по теме методического указания. Содержат описание лабораторной работы, теоретический материал, вопросы для самопроверки и индивидуальные задания.

Методические указания предназначены для студентов технических (нехимических) направлений подготовки.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60*84 1/16.
Усл.печ.л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ *100*. Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

Введение	4
Строение комплексных соединений	5
Номенклатура комплексных соединений	7
Устойчивость комплексных соединений	10
Двойные соли	13
Вопросы для самопроверки	14
Лабораторная работа	14
Индивидуальные задания	16
Список рекомендуемой литературы	19
Приложение	20

Введение

Данные методические указания предназначены для подготовки к лабораторной работе «Комплексные соединения» и выполнения самостоятельной работы по теме студентами технических (нехимических) направлений подготовки. Методические указания содержат описание лабораторной работы, включённой в лабораторный практикум дисциплины «Химия», требования к отчёту, вопросы для самоподготовки.

В указаниях разбирается теоретический материал по теме «Комплексные соединения». Рассматриваются примеры заданий. Все это позволяет студентам полноценно освоить материал темы и подготовиться к занятию.

Методические указания позволяют подготовиться к выполнению лабораторной работе, произвести требуемые расчёты и оформить отчёт.

В методических указаниях приводятся задания, рекомендуемые для самостоятельного выполнения после изучения теоретического материала по теме. Приводится список рекомендуемой литературы.

К лабораторному занятию студенты готовятся заранее, изучая теоретический материал, методику выполнения эксперимента и требования к отчёту.

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 расчёты, связанные с определением возможности разрушения или образования комплексных соединений.

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 σ 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 K^+ и 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 H^+ во внешней сфере. Комплексные основания состоят из комплексного катиона и ионов 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 Fe^{3+} в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ и ион меди 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 σ -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 Pt^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} к.ч. равно 6; у Au^{3+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} к.ч. равно 4; Al^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} образуют комплексы с к.ч. 6 и 4, ион Cu^{2+} может образовывать комплексы с к.ч. 2 и 4, ион Ag^+ образует, как правило, комплексы с к.ч. 2.

Лиганды. К числу лигандов относятся простые анионы, такие, как F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , сложные анионы, например: CN^- , NCS^- , OH^- , NO_2^- , молекулы, например: H_2O , NH_3 , CO . Ионы или отдельные атомы ионов и молекул лигандов имеют неподеленные пары электронов, следовательно, выполняют роль доноров в σ -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.

Строение комплексных соединений можно представлять в виде координационной формулы или в виде формул, написанных через точку. Например, $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ или $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$, $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ или $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

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 -о: F^- -фторо-, Cl^- - хлоро-, CN^- -циано-, NCS^- - родано, NO_2^- - нитрито, SO_4^{2-} -сульфато, CO_3^{2-} -карбонато, OH^- - гидроксо- и т.д

После ионных приводятся молекулярные лиганды (нейтральные молекулы) со своими специфическими названиями (H_2O - аква, NH_3 - аммин, CO - карбонил, 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 *-ат*, который добавляется к латинскому названию элемента-комплексобразователя. В названии катиона и аниона, если комплексобразователь 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. комплексобразователя.

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



Название:	хлорид хлоропентаамминплатины (IV)
Класс соединения:	Соль с комплексным катионом
Заряд комплексного иона	+3
Координационное число	6
Заряд комплексобразователя	+4
Функции частиц	Pt^{+4} - комплексобразователь, 5 молекул аммиака и 1 хлорид-ион –лиганды, 3 хлорид-иона - внешняя сфера

Заряд комплексного иона равен по величине и противоположен по знаку заряду ионов внешней сферы, во внешней сфере данного комплекса три хлорид иона, их суммарный заряд равен -3, значит заряд комплексного иона равен +3.

Координационное число считается по количеству лиганд и их дентантности, то есть является суммой всех связей лиганд. В данном комплексном соединении шесть лиганд, все они монодентанты.

Заряд комплексообразователя определяется с учетом зарядов лигандов и в сумме с ними равен заряду комплексного иона. В данном соединении: $x + (-1) + 5 \cdot 0 = -3$; $x = +4$.

б) $[\text{CoOH}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}-$

Название:	гидроксид гидроксодиамминтриаквакобальта (II)
Класс соединения:	комплексное основание
Заряд комплексного иона	1+
Координационное число	6 (6 монодентантных лигандов)
Заряд комплексообразователя	+2 ($X + (-1) + 2 \cdot 0 + 3 \cdot 0 = 1$)
Функции частиц	Co^{2+} - комплексообразователь, 1 гидроксид-ион, 2 молекулы аммиака и 3 молекулы воды - лиганды, 1 гидроксид-ион во внешней сфере

в) $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$

Название:	Трихлоротриамминхрома (III)
Класс соединения:	нейтральный комплекс
Заряд комплексного иона	0
Координационное число	6 (6 монодентантных лигандов)
Заряд комплексообразователя	+3 ($X + (-1) \cdot 3 + 3 \cdot 0 = 0$)
Функции частиц	Cr^{3+} - комплексообразователь. 3 иона хлора и 3 молекулы аммиака – лиганды, внешней сферы нет

г) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2-$

Название:	гексацианоферрат (III) железа (II)
Класс соединения:	соль с комплексным анионом
Заряд комплексного иона	3-

Координационное число	6 (6 монодентантных лигандов)
Заряд комплексобразователя	+3 $(X + (-1) \cdot 6 = -3)$
Функции частиц	Fe ³⁺ - комплексобразователь, 6 цианид-ионов - лиганды, 3 иона Fe ²⁺ на каждые два комплексных иона - внешняя сфера

д) KН₂[Cr(NO₂)₆]

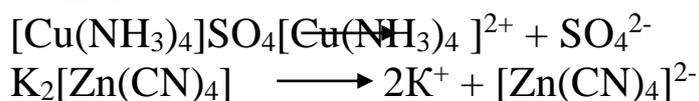
Название:	дигидрогексанитритохромат (III) калия
Класс соединения:	кислая соль с комплексным анионом
Заряд комплексного иона	3-
Координационное число	6 (6 монодентантных лигандов)
Заряд комплексобразователя	+3 $(X + (-1) \cdot 6 = -3)$
Функции частиц	Cr ³⁺ - комплексобразователь, 6 нитрит-ионов - лиганды, 1 ион калия и 2 иона водорода (протона) во внешней сфере

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Пример 2. Составьте уравнения первичной диссоциации комплексных соединений: [Cu(NH₃)₄]SO₄; K₂[Zn(CN)₄].

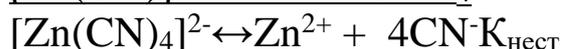
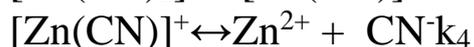
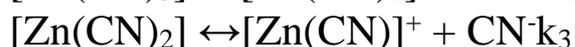
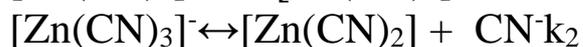
Решение.



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

Пример 3. Напишите уравнения диссоциации комплексного иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Составьте выражение константы нестойкости данного иона.

Решение.



Константа нестойкости ($K_{\text{нест}}$)- константа суммарной реакции диссоциации комплексного иона. Она равна произведению констант ступенчатых диссоциаций:

$$K_{\text{нест}} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 \quad (1)$$

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

$$K_{\text{нест}} = \frac{a(\text{Zn}^{2+}) \cdot a(\text{CN}^-)^4}{a([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-})} \quad (2)$$

где a – активности (активные концентрации), моль/л.

Вместо активностей для разбавленных растворов можно использовать молярные концентрации:

$$K_{\text{нест}} = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{CN}^-)^4}{c([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-})} \quad (3)$$

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

Для решения задач по определению концентрации ионов, образующихся при диссоциации комплекса, используется уравнение (3).

Пример 4

Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, 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 (3) для данного случая имеет вид:

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

Если равновесная концентрация ионов серебра обусловлена только диссоциацией комплекса, равновесная концентрация ионов 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 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 CN^- , образующихся при вторичной диссоциации комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ можно пренебречь, то есть $C_{\text{CN}^-} = 0,01$ моль/л.

Равновесная концентрация комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 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 $C''_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$, то есть $C_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = C'_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} - C''_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$.

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

$$\frac{C(\text{Ag}^+) \cdot 0,01^2}{0,05} = 10^{-21}$$

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

Пример 5. В 1 л 0,1 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 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: $C_{\text{Ag}^+} = 9,3 \cdot 10^{-9}$ 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 $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Рассчитаем молярную концентрацию ионов Cl^- (C_{Cl^-}) в растворе:

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

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

$m_{\text{Cl}^-} = 1,5 M_{\text{Cl}^-} / M_{\text{KCl}} = 1,5 \cdot 35,5 / (39,1 + 35,5) = 0,71$ г. Отсюда $\text{C}_{\text{Cl}^-} = 0,71 / 35,5 \cdot 1 = 0,02$ 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.

ДВОЙНЫЕ СОЛИ

Двойными солями 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.



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

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.



ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

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?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. *Получение тетраэдровисмутата 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 K^+ , I^- , 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 $KI \cdot BiI_3$, 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), внеся 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 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 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) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	л) $2\text{KNO}_2 \cdot \text{HNO}_2 \cdot \text{Cr}(\text{NO}_2)_3$
б) $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	м) $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot \text{KCN} \cdot 2\text{HCN}$
в) $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	н) $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN} \cdot 2\text{HCN}$
г) $\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3$	о) $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI}$
д) $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{HF}$	п) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
е) $2\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	р) $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
ж) $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	с) $\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$
з) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$	т) $\text{Co}(\text{OH})_3 \cdot \text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
и) $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	у) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$
к) $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ф) $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{BiCl}_3$

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) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	$[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
б) $[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$	$\text{Na}[\text{ZnF}_5]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$
в) $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$	$\text{K}[\text{Cr}(\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

г) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})]\text{OH}$	$[\text{CrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{K}_2[\text{CdI}_4]$
д) $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OH})_2$	$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$	$\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$
е) $[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	$[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$
ж) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$	$[\text{Fe}(\text{SCN})](\text{OH})_2$
з) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$	$[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
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

а	Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем в избытке 1 моль/л NH_3 .
б	Вычислить концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащем, кроме того, 6,5 г/л KCN .
в	Найти массу серебра, находящегося в виде ионов в 0,5 л 0,1 М раствора ди(тиосульфато)аргентата натрия, содержащем, кроме того, 0,1 моль/л тиосульфата натрия.
г	Рассчитать концентрацию ионов цинка в 0,1 М растворе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.
д	Концентрацию Zn^{2+} в 0,01 М растворе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, содержащем 2 моль/л избыточного аммиака
е	Какова концентрация ионов ртути в 0,05 М растворе $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, содержащем, кроме того, 0,01 моля KI ?
ж	Какова концентрация ионов меди в 0,05 М растворе $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, содержащем, кроме того, 0,05 моля KCN ?
з	Какова концентрация ионов калия и ионов серебра в 0,02 М растворе $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$? Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ составляет $2,8 \cdot 10^{-21}$.
и	Константа нестойкости иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ составляет $7,8 \cdot 10^{-18}$. Вычислить концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащем в избытке 0,1 моль KCN в литре раствора.
к	Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ составляет $1,4 \cdot 10^{-20}$. Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,05 М раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,01 моль KCN раствора.
л	Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ составляет $3,5 \cdot 10^{-14}$. Сколько граммов серебра содержится в виде ионов в 1 л 0,1 М раствора $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, содержащем, кроме того, 25 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
м	Какова концентрация ионов серебра в 0,08 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем, кроме того, 0,8 моль аммиака.
н	Какова концентрация ионов меди в 0,05 М растворе $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$?
о	Концентрацию ионов NO_3^- ионов серебра в 0,01 М растворе

	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$
п	Какова концентрация ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$, содержащем, кроме того, 0,05 моля KCN? Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ составляет $2,8 \cdot 10^{-21}$.
р	Какова концентрация ионов никеля в 0,01 М растворе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$?
с	Какова концентрация ионов железа в 0,05 М растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?
т	Какова концентрация ионов никеля в 0,01 М растворе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, содержащего также 17г аммиака в 1 литре этого раствора?
у	Какова концентрация ионов железа в 0,05 М растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, содержащего также 065г KCN в 100 мл этого раствора?
ф	Каковы концентрации ионов калия и серебра в 0,01 М растворе $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов, И.Н. Химия: учебник / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – 3-е изд. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2020. – 656 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=599172> .

2. Вострикова, Н.М. Химия: учебное пособие / Н.М. Вострикова, Г.А. Королева ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск : Сибирский федеральный университет (СФУ), 2016. – 136 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497755> .

3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / [под ред. Н. В. Коровина]. - М. : Высшая школа, 2001. - 256 с.

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

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