

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО - СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра химии и инженерной экологии в строительстве (ХИЭС)

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методические указания
к лабораторной работе по химии
для студентов дневного и заочного
обучения

Казань
2015

УДК 541.13

ББК 22.0

Г 86

Г 86 Комплексные соединения: Методические указания по химии для студентов дневной и заочной форм обучения / Сост. Н.С.Громаков, В.А.Бойчук. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2015 – 19 с.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Казанского государственного архитектурно-строительного университета.

Методические указания составлены в соответствии с программой курса химии для нехимических (инженерных) специальностей вузов.

В методических указаниях рассматриваются основные представления о комплексных соединениях, их состав, номенклатура, классификация, строение и свойства. В экспериментальной части приводятся наиболее характерные реакции с образованием или участием комплексных соединений, позволяющие с минимальными затратами времени получить основные сведения о химии комплексных соединений, предусмотренные учебной программой по дисциплине “Химия”.

Ил. 3, приложение 1.

Рецензент:

дхн, профессор кафедры ХИЭС КГАСУ Лаптева Л. И.

УДК 541.13

ББК 22.0

© Казанский государственный
архитектурно-строительный
университет, 2015.
© Громаков Н.С., Бойчук В.А., 2015

Все химические вещества подразделяют на простые и сложные. Сложные вещества, как известно, состоят из атомов разных элементов. При этом сложные вещества, у которых значения степеней окисления совпадают с проявляемыми ими валентностями (NH_3 , H_2O , SO_2 , SO_3 , NaCl и т.п.), называются соединениями первого порядка (или простыми соединениями), а вещества, у которых элементы проявляют “дополнительные” валентности, рассматривают как соединения высшего порядка и называют комплексными.

С точки зрения учения о химической связи “дополнительные” химические связи в комплексных соединениях имеют ковалентный характер и образуются по донорно-акцепторному механизму.

Первые комплексные соединения были синтезированы в середине 19 века. Однако теоретические представления о них стали развиваться после опубликования в 1893 году швейцарским химиком Альфредом Вернером координационной теории. Большой вклад в развитие химии комплексных соединений внесли также российские учёные Л.А.Чугаев, И.И.Черняев и их ученики.

Комплексные соединения представляют один из наиболее многочисленных и разнообразных по составу, строению и свойствам классов химических веществ. Значение их для различных областей человеческой деятельности очень велико.

СОСТАВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

По координационной теории Вернера в каждом комплексном соединении различают внутреннюю и внешнюю сферы. Внутреннюю сферу называют комплексом. При написании химических формул комплексных соединений внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки. Например, в комплексном соединении следующего состава $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ внутренняя сфера представлена ио-

ном $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, внешняя - четырьмя положительно заряженными ионами K^+ . Центральный ион внутренней сферы комплексного соединения, вокруг которого располагаются (координируются) ионы или молекулы называется комплекссообразователем. В приведённом примере - это ион железа Fe^{2+} . Частицы, непосредственно связанные с комплекссообразователем, называются лигандами ("связанными"), либо аддендами ("добавленными"). В данном случае - это ионы CN^- .

Число лигандов в комплексе называется координационным числом (К.Ч.) комплекссообразователя. Координационное число показывает число мест вокруг комплекссообразователя, на которых могут располагаться (координироваться) лиганды. Чаще других встречаются комплексные соединения с К.Ч. равным 4 или 6, реже 2 или 8. Бывают комплексы с К.Ч. 10 и 12. Лиганды могут занимать в комплексе одно, два или более координационных мест за счёт образования с комплекссообразователем соответствующего числа δ - и π - химических связей.

Число связей, образуемых одним лигандом с комплекссообразователем, характеризует дентантность лиганда (от лат. дента - зуб), т.е. лиганды могут быть монодентантными и полидентантными. Если в комплекс входят полидентантные лиганды, то общее число лигандов в комплексе снижается. Это не связано с уменьшением К.Ч. комплекссообразователя, поскольку число образованных им связей остаётся неизменным. Поэтому правильнее определять координационное число комплекссообразователя как число δ - связей, образуемых им с лигандами.

Заряд всего комплексного соединения, как и любого химического вещества, нейтральный. Поэтому заряд комплекса численно равен суммарному заряду внешней сферы и противоположен ему по знаку. Например, во внешней сфере комплексного соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ находятся четыре положительно заряженных иона K^+ . Следовательно, заряд комплексного иона равен -4 . В свою очередь заряд комплексного иона равен суммарному заряду всех входящих в его состав частиц (комплекссообразователя и лигандов). Например, заряд иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ определяется суммой зарядов входящих в его состав иона Fe^{2+} и шести ионов CN^- : $+2 + (-6) = -4$.

Различают катионные, анионные и нейтральные комплексы.

Комплексы с положительным зарядом называют катионными, например: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и др.

Комплексы с отрицательным зарядом называют анионными, например: $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и др.

Комплексы с нулевым зарядом называются нейтральными, например: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$. В первом случае в состав комплекса входят комплекссообразователь с нулевой степенью окисления (Fe^0) и нейтральные молекулы лигандов CO . Во втором - суммарный заряд внутренней сферы комплекса $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]^0$ равен нулю.

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В соответствии с правилами ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии) 1963 г. в названия комплексных соединений входят названия как лигандов, так и комплексообразователя.

Вначале приводится название аниона, а затем в родительном падеже - катиона.

В названии комплексной частицы сначала называют лиганды, затем комплексообразователь.

Все лиганды перечисляются в алфавитном порядке, вначале называют ионные лиганды, затем молекулярные. К обычному латинскому названию анионного лиганда (суффикс **-ид** отбрасывается) добавляется окончание **-о-**: F⁻ - фторо-, Cl⁻ - хлоро-, CN⁻ - циано-, OH⁻ -гидроксо-, SO₃²⁻ - сульфито-, SO₄²⁻ - сульфато-, NO₂⁻ - нитро-, ONO⁻ - нитрито-. Нейтральные лиганды имеют те же названия, что и молекулы, за исключением H₂O (аква), NH₃ (аммин), CO (карбонил). Число одинаковых лигандов в комплексе обозначают греческими числительными: 2-ди, 3-три, 4-тетра, 5-пента, 6-гекса, 7-гепта, 8-окта и т.д.

Вслед за лигандами последним называют комплексообразователь. Если он входит в состав катиона или молекулы, то ему даётся русское название данного элемента: в первом случае - в родительном падеже, во втором - в именительном. Название комплексного аниона заканчивают суффиксом **-ат**, который добавляется к латинскому названию элемента-комплексообразователя (например: феррат, купрат, никелат и т.д.). Если комплексообразователь способен проявлять несколько степеней окисления, то после его названия в скобках римской цифрой указывают его степень окисления.

Примеры:

[Co(NH₃)₃(H₂O)Cl₂]Cl - хлорид дихлороакватриамминкобальта (III),

[Fe(CO)₅] - пентакарбонилжелезо (0),

[Cr(H₂O)₃F₃] - трифторотриаквахром (III),

Na[Al(OH)₄] - тетрагидроксоалюминат натрия,

K₄[Fe(CN)₆] - гексацианоферрат (II) калия,

KFe[Fe(CN)₆] - гексацианоферрат (III) железа(II)калия.

КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения чрезвычайно многочисленны и очень разнообразны по составу, строению и свойствам, и пока не найдено единого признака, по которому можно произвести их полную классификацию. Наиболее удачным считается разделение комплексных соединений на следующие 4 класса:

1. Комплексные соединения с молекулярными монодентантными лигандами.

К соединениям этого типа относятся такие широко распространённые комплексные соединения, как

аммиакаты: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и др.

аквакомплексы или гидраты: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и др.

При кристаллизации из водных растворов некоторые из этих комплексов удерживают определённое число молекул воды, образуя кристаллогидраты, типа $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др.

карбонилы металлов: $[\text{Zn}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ и др.

2. Комплексные соединения с ионными лигандами.

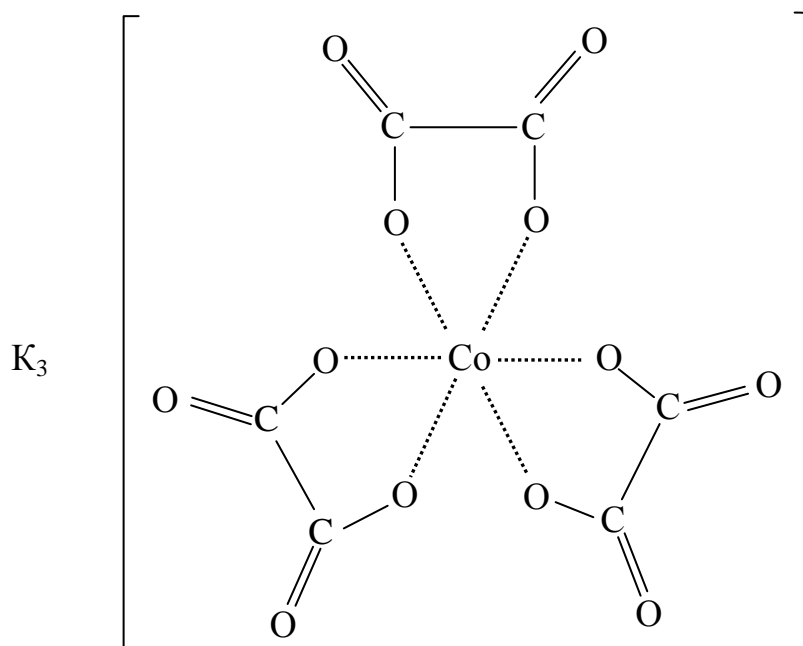
Комплексные соединения данного типа называют ацидокомплексами, поскольку входящие в их состав лиганды являются анионами – остатками различных кислот: Cl^- , F^- , Br^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др. К числу ионных лигандов относится также гидроксид-ион OH^- (гидроксиокомплексы).

Примеры: $\text{K}[\text{BF}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и др.

3. Циклические комплексные соединения.

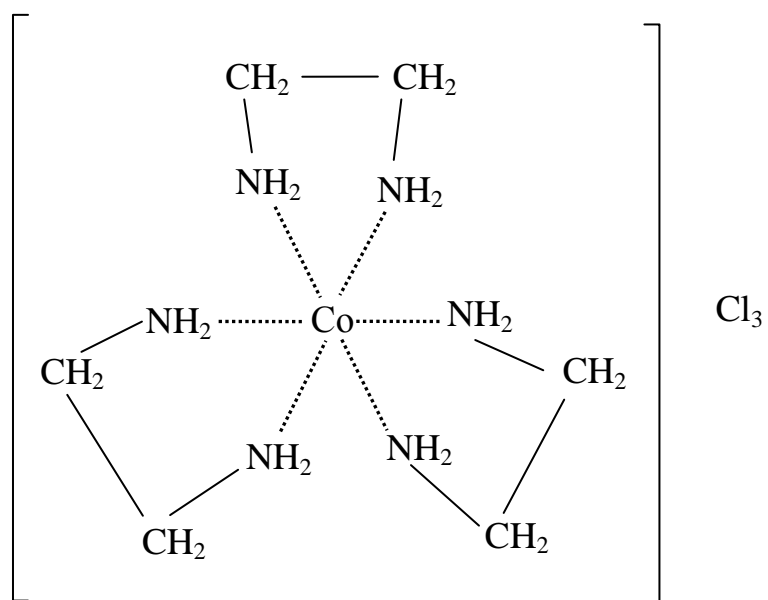
Соединения подобного типа образуются в случае, когда полидентантные лиганды присоединяются к центральному атому комплексообразователя не менее чем двумя разными атомами, образуя с ним замкнутые циклы. Комплексообразователь при этом оказывается как бы втянутым внутрь лиганда и охвачен связями наподобие клешней рака. В связи с этим циклические комплексы иначе называются также клешневидными или хелатами (от греч. - клешня). В структурно - графических формулах хелатов химические связи лигандов с центральным атомом, являющиеся по своему типу ионными или ковалентными, образовавшимися по обменному механизму, обозначаются валентными черточками без стрелок, а образовавшиеся по донорно-акцепторному механизму - чёрточками со стрелкой в направлении от атома донора к атому акцептору.

Примеры: триоксалатокобальтат (III) калия $K_3[Co(C_2O_4)_3]$



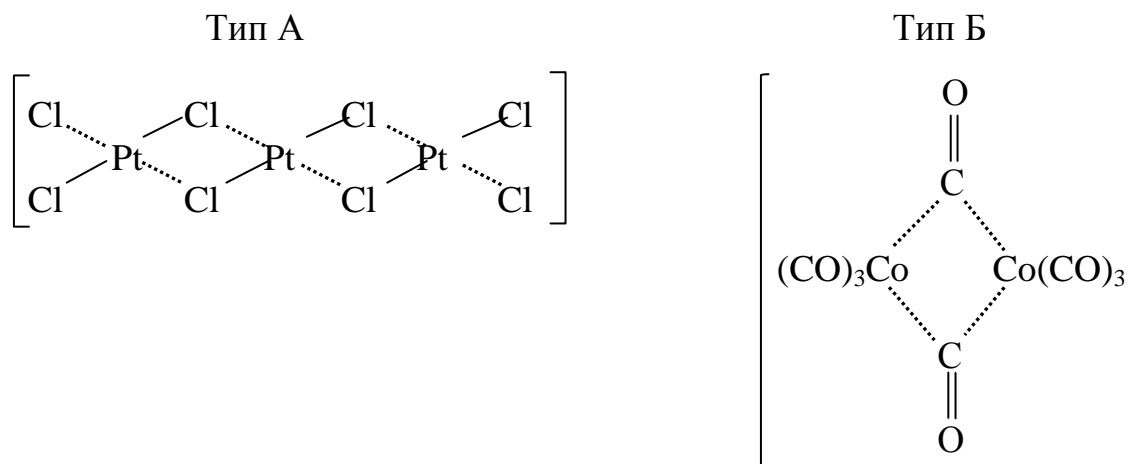
или

Три-этилендиаминкобальта (III) хлорид $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]Cl_3$



4. Многоядерные комплексные соединения.

Соединения этого класса содержат в своём составе несколько комплексообразователей. Различают 2 типа структур: мостичные и кластеры. В первом случае комплексообразователи соединены между собой через лиганды (тип А), во втором - наряду со связями через лиганды имеется также непосредственная связь комплексообразователь - комплексообразователь (тип Б).



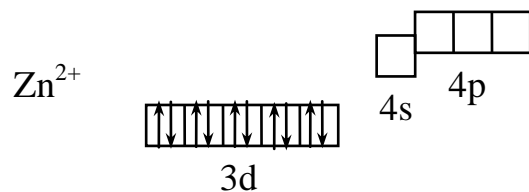
МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Для расчёта химических связей в комплексах и объяснения их строения и свойств используют метод валентных связей (МВС), теорию кристаллического поля (ТКП) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

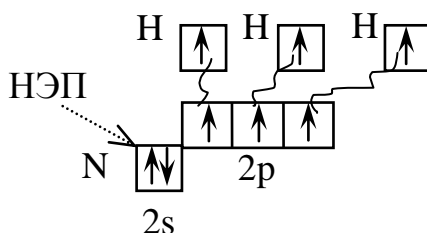
Метод валентных связей (МВС).

Согласно этому методу, при образовании комплексных соединений между комплексообразователем и лигандами возникает ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму. Как правило, роль акцепторов в них играют комплексообразователи за счёт вакантных (свободных) атомных орбиталей (АО). Поскольку в образовании связей могут участвовать свободные АО различного типа, то происходит их *гибридизация*. Лиганды имеют неподелённые электронные пары (НЭП) и играют роль доноров в донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи.

Рассмотрим в качестве примера описание строения комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. В его состав входят ион Zn^{2+} и молекулы NH_3 . Ион Zn^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^{10}4s^04p^0$ или

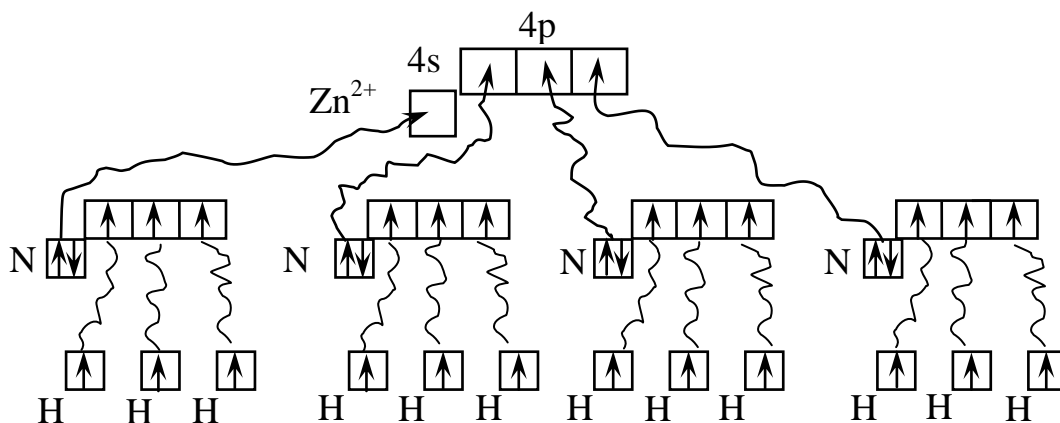


Как видно, у иона цинка на внешнем электронном уровне имеются четыре свободных АО (одна 4s и три 4p), способные к образованию ковалентной связи в качестве акцепторов электронных пар. В молекуле аммиака NH_3 атом азота



имеет одну НЭП и будет играть роль донора:

В результате при взаимодействии иона цинка с молекулами аммиака возникают четыре δ -связи по донорно-акцепторному механизму, сопровождающиеся образованием комплекса. Сказанное можно представить следующей общей схемой:



Исходя из представленной схемы определяется тип гибридизации АО комплексообразователя - sp^3 и пространственная структура (геометрическая конфигурация) комплексного иона - тетраэдрическая.

Координационное число комплексообразователя зависит от числа вакантных орбиталей и общего уменьшения (выигрыша) энергии.

Следует отметить, что в своём классическом варианте метод валентных связей при всей наглядности не позволяет объяснять ряд свойств комплексных соединений, таких как окраска, магнетизм (диа- и пара-) и прочность. Высокая

симметрия комплексных соединений, их повышенная термодинамическая устойчивость и др. требовали более строго объяснения. Часть этих вопросов была решена с помощью теории кристаллического поля (ТКП).

Теория кристаллического поля (ТКП).

Основы этой теории были разработаны немецким учёным Хансом Бете (1929 г.) для расчёта химических связей и строения кристаллических веществ (отсюда и название), впоследствии её выводы нашли применение для описания структуры и свойств комплексных соединений в виде теории поля лигандов (ТПЛ).

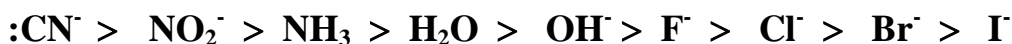
Суть ТКП заключается в том, что комплексное соединение рассматривается в качестве устойчивой системы с электростатическим стяжением центральным ионом симметрично расположенных вокруг него лигандов. Эти лиганды, как точечные отрицательные заряды, взаимодействуют с центральным ионом, притягиваясь к его положительно заряженному ядру и отталкиваясь от его электронов. Такой эффект отталкивания возбуждающе действует на электроны центрального иона, увеличивая их энергию. В соответствии с законом Кулона ближайшие к лиганду орбитали будут испытывать большее отталкивание (возбуждение), а удалённые - меньшее.

У d-элементов наибольшему влиянию поля лигандов подвергаются предвнешние d-орбитали центрального иона, поскольку его внешние (валентные) s- и p-подуровни, как правило, свободны от электронов. Напомним, что все d-орбитали одного и того же энергетического уровня у атомов и ионов в отсутствии внешних электрических полей равноценны, т.е. одинаковы по энергии. Такие орбитали называют *вырожденными*. При воздействии силовых полей лигандов энергия d-электронов центрального иона повышается. Если бы лиганды создавали вокруг него сферическое поле, то все d-электроны испытывали бы равное возбуждение и их энергия возрастала бы одинаково. Однако при ином расположении (координации) лигандов их силовые поля воздействуют на d-орбитали не одинаково: причём всегда сильнее - на наиболее близкие, и слабее - на более удалённые. В результате единый (вырожденный) энергетический уровень всех пяти d-орбиталей расщепляется на два или более различных уровней энергии (*термов*). В зависимости от числа лигандов и их координации возможны несколько типичных случаев расщепления (рис.1).

Для более наглядного восприятия характера расщепления d-подуровня рекомендуем самостоятельно построить графики расположения лигандов относительно d-орбиталей центрального иона, например, при октаэдрической конфигурации комплекса. Следует учесть, что лиганды в этом случае должны располагаться на осях пространственных координат x, y, z по разные стороны от центрального иона.

Энергия расщепления d-термов (Δ) зависит от природы центрального иона и лигандов (их электронной структуры, зарядов и т.д.), от координационного числа центрального иона (комплексообразователя) и от пространственного расположения лигандов.

Экспериментально установлено, что способность различных лигандов вызывать расщепление d-подуровня убывает в следующем порядке:



Лиганды, находящиеся в начале этого ряда (слева до H_2O), называются сильными, а лиганды, расположенные в конце ряда (справа после воды), называются слабыми. В случае лигандов сильного поля расщепление Δ может достигать весьма высоких значений до 200 кДж и более. Это означает, что энергетическая

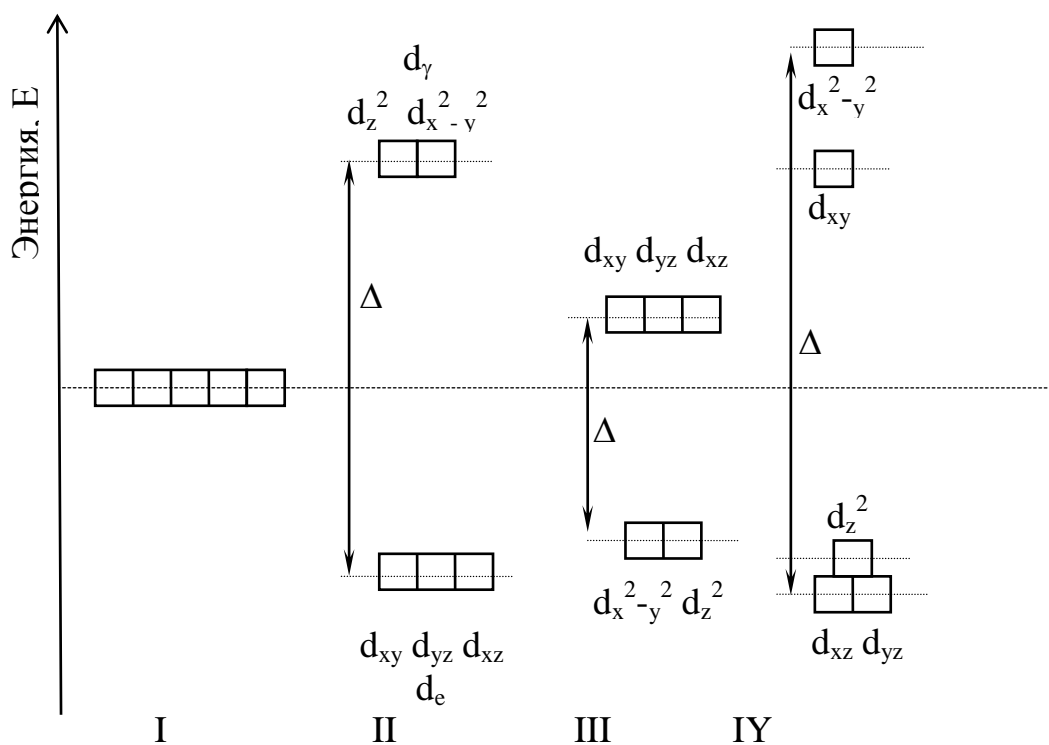
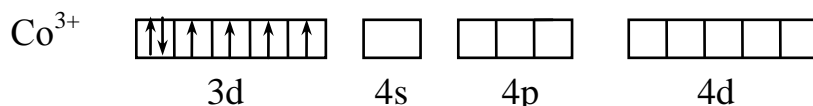


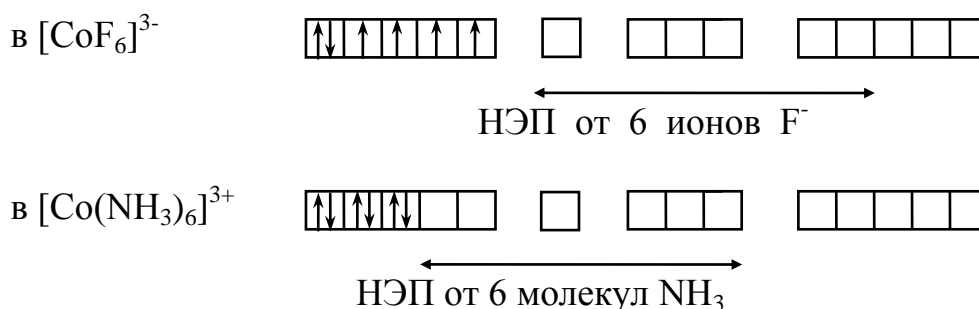
Рис.1. Расщепление энергии d-орбиталей на термы при различном окружении лигандов: I - сферическом, II - октаэдрическом, III - тетраэдрическом, IV - квадратном.
 Δ - величина расщепления d-подуровня

неоднородность d-орбиталей должна отразиться на характере заполнения их электронами. Так в случае сильного расщепления d-подуровня становится энергетически выгодным при наличии свободных мест переход электронов с d_{γ} -терма на более низкий d_e -терм. Влияние поля лигандов на характер заполнения

электронами d-орбиталей центрального атома и, соответственно, свойства образуемых им комплексных соединений наиболее наглядно можно продемонстрировать на примере двух комплексных соединений кобальта (+3): фторокомплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и аминоккомплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Первый является парамагнитным, второй - диамагнитен (все электроны спарены). Отметим, что с позиций МВС оба соединения должны быть парамагнитными, поскольку ионы Co^{3+} имеют в невозбуждённом состоянии неспаренные электроны:



Диамагнитность аминоккомплекса объясняется тем, что молекулы NH_3 , являясь лигандами сильного поля, настолько сильно расщепляют 3d-подуровень кобальта, что энергетически более выгодным оказывается переход всех d-электронов на более низкий по энергии d_e -терм (см. рис.1, II). В результате все шесть 3d-электронов иона Co^{3+} оказываются спаренными. Упрощённо схему образования этих комплексов можно показать следующим образом:



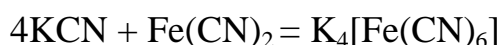
При этом в обоих соединениях в связях участвуют по 6 гибридных орбиталей. Комплексы типа $[\text{CoF}_6]^{3-}$ называются высокоспиновыми или внешнеорбитальными и их тип гибридизации обозначается как sp^3d^2 , комплексы же типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ называются низкоспиновыми или внутриорбитальными, их тип гибридизации - d^2sp^3 . Отметим также, что комплексы типа d^2sp^3 более устойчивы, чем комплексы типа sp^3d^2 , причем лиганды более сильного поля могут вытеснять в реакциях лиганды слабого поля из координационной сферы комплексобразователя. Во многих случаях это сопровождается изменением окраски веществ. Так, например, у комплексов меди (II) при переходе от $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ к $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и затем к $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ цвет меняется от зеленого через голубой на сине-фиолетовый. Изменение окраски связано с изменением величины расщепления Δ d-термов центрального иона под влиянием лигандов разной силы поля. Тот или иной цвет вещества обусловлен поглощением им фотонов ($h\nu$) определенной длины волны λ и связан с переходом свободных d-электронов после поглощения фотона с более низкого d-терма на более высокий. У окрашенных комплексов λ соответствует параметру расщепления: $\Delta = h\nu = ch/\lambda$.

Метод молекулярных орбиталей (ММО).

Теория кристаллического поля позволяет достаточно полно определять многие свойства комплексных соединений преимущественно в случаях чисто электростатического взаимодействия комплексообразователя с лигандами (лиганды рассматриваются как точечные заряды без учета их электронного строения). Однако, когда это взаимодействие носит ковалентный характер (например, в нейтральных комплексах), ионная модель соединения становится недостаточной. Поэтому для расширения возможностей ТКП была разработана *теория поля лигандов* (ТПЛ), в которой учитывается электронная структура лигандов и ковалентность связей между лигандами и комплексообразователем. Но модифицированная таким образом ТКП по своему содержанию становится неотличимой от широко используемого и хорошо разработанного в квантовой химии метода молекулярных орбиталей (ММО). Отметим, что в курсе общей химии ММО для рассмотрения структуры и свойств комплексных соединений не используется, поскольку для многоатомных соединений он не обладает простотой и наглядностью свойственными для МВС и ТКП. Строгое количественное решение его уравнений возможно лишь при использовании мощных ЭВМ.

ОБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрим этот вопрос на конкретном примере. Так, цианид калия KCN - сильный яд, взаимодействует с цианидом железа (II) $\text{Fe}(\text{CN})_2$ с образованием практически безвредной для организма человека желтой кровяной соли – гексацианоферрата(II) калия. Реакция протекает по схеме:

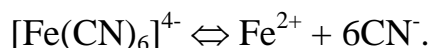


Эта соль, как и большинство комплексных солей, является сильным электролитом, диссоциируя на ионы внешней и внутренней сферы по схеме:



Такая диссоциация называется *первичной* и протекает практически нацело. Безвредность же желтой кровяной соли объясняется тем, что лиганды (ионы CN^-), находящиеся во внутренней сфере, связаны с комплексообразователем значительно прочнее и отщепляются лишь в незначительной степени, не достигая вредной концентрации.

Распад внутренней сферы протекает обратимо и называется *вторичной* диссоциацией. Например:



Применяя закон действующих масс к процессу диссоциации комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$, можно записать:

$$K_d = K_n = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

Здесь константа диссоциации K_d характеризует способность комплексного иона распадаться на образующие его частицы и называется константой нестойкости K_n . Её величину используют для сравнительной оценки прочности различных комплексных соединений: чем ниже значение K_n , тем прочнее и устойчивее комплекс. Отметим также, что в действительности вторичная диссоциация протекает многоступенчато с отщеплением на каждой стадии последовательно по одной частице (лиганда), а произведение констант диссоциации по всем ступеням равно константе нестойкости комплекса. Это означает, что в растворе могут присутствовать продукты промежуточной диссоциации комплекса, но обсуждение этого вопроса целесообразнее адресовать к разделу “химическое равновесие”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Получение комплексного соединения никеля.

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора соли никеля (+2), добавьте к нему несколько капель раствора гидроксида натрия до выпадения осадка. Отметьте цвет осадка. К осадку прибавьте 25%-ный раствор аммиака до его полного растворения вследствие образования комплексного соединения (к.ч. иона Ni^{2+} равно 6).

К полученному раствору добавьте примерно равный объем насыщенного раствора бромиды калия. Отметьте цвет осадка. К образовавшемуся осадку по каплям добавляйте разбавленную соляную или серную кислоту до его полного растворения. Отметьте цвет раствора.

Напишите уравнения всех реакций в молекулярной и ионной формах и дайте названия всем комплексным соединениям.

2. Получение комплексного соединения меди.

К 1-2 мл раствора соли меди (+2) добавьте несколько капель раствора гидроксида натрия. К полученному осадку (отметьте его цвет) прилейте несколько капель раствора аммиака до растворения. При этом образуется комплексное соединение меди с к.ч. = 4. Отметьте цвет раствора.

К полученному раствору прибавьте по каплям (под тягой) раствор сульфида натрия. Какого цвета и какое вещество выпало в осадок? При отсутствии раствора сульфида аммония полученное комплексное соединение можно разрушить, добавляя *по каплям* раствор соляной или серной кислоты до появления помутнения.

Напишите уравнения всех реакций в молекулярной и ионной формах, а также уравнения диссоциации комплексного соединения и комплексного иона и назовите их.

3. Получение комплексного соединения кобальта.

К 1-2 мл раствора соли кобальта (+2) добавьте несколько кристалликов роданида аммония или калия (NH_4CNS или KCNS). Наблюдайте посинение раствора. Разбавьте полученный раствор водой до появления розовой окраски, характерной для гидратированных ионов Co^{2+} .

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах и дайте названия комплексным соединениям с учетом того, что к.ч. $\text{Co}^{2+} = 4$.

4. Амминокомплексное соединение кобальта(+2).

К 3 - 4 каплям соли кобальта (+2) прибавьте по каплям 25 %-ный раствор аммиака до выпадения гидроксида кобальта(+2) и его дальнейшего растворения с образованием комплексного соединения, в котором кобальт имеет координационное число 6. Полученный раствор перемешайте стеклянной палочкой, наблюдая за изменением окраски вследствие окисления полученного комплексного соединения кобальта(+2) в комплексное соединение кобальта(+3). Прилейте в пробирку 2 - 3 капли раствора сульфида аммония, наблюдайте выпадение осадка (какого вещества?). При отсутствии раствора сульфида аммония полученное комплексное соединение можно разрушить, добавляя *по каплям* раствор соляной или серной кислоты до появления помутнения.

Составьте уравнения реакций: а) образования амминокомплексного соединения кобальта(+2); б) его окисления кислородом воздуха; в) взаимодействия амминокомплекса кобальта(+3) с сульфидом аммония. Объясните причину разрушения амминокомплекса кобальта(+3) сульфидом аммония.

5. Получение комплексного соединения цинка.

К 1-2 мл раствора соли цинка добавьте по каплям раствор щелочи до появления осадка. Прилейте к полученному осадку избыток раствора аммиака до растворения осадка вследствие образования комплексного соединения цинка с к.ч.=4.

В пробирку с полученным раствором прибавьте по каплям (под тягой) раствор сульфида натрия. Отметьте цвет осадка. При отсутствии раствора сульфида аммония полученное комплексное соединение можно разрушить, добавляя *по каплям* раствор соляной или серной кислоты до появления помутнения.

Напишите уравнения всех реакций в молекулярной и ионной формах, а также уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексного соединения, дайте его название.

6. Получение комплексного соединения кадмия.

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора соли кадмия (+2), добавьте к нему несколько капель раствора гидроксида натрия до выпадения осадка. Отметьте цвет осадка. К осадку прибавьте 25%-ный раствор аммиака до его полного растворения вследствие образования комплексного соединения (к.ч. иона Cd^{2+} равно 4).

К полученному раствору добавьте по каплям разбавленную соляную или серную кислоту до появления осадка. Отметьте цвет осадка.

Напишите уравнения всех реакций в молекулярной и ионной формах и дайте названия комплексным соединениям.

7. Окисление гексацианоферрата (+2) калия до гексацианоферрата (+3) калия.

К 1 мл раствора перманганата калия подкисленному 2н серной кислотой добавьте несколько капель раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ до обесцвечивания, при этом желтая кровяная соль окисляется до красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Составьте уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции, используя метод электронного баланса. Докажите образование красной кровяной соли, добавив в полученный раствор 2-3 капли 0,1 н раствора иодида калия. Что наблюдается?

Напишите уравнение соответствующей окислительно-восстановительной реакции. Докажите, что желтая кровяная соль не взаимодействует с иодидом калия.

8. Диссоциация простых и комплексных солей.

а) Ионы простой соли.

В две пробирки налейте по 2 мл раствора соли железа (+3). В одну из них добавьте раствор сульфида натрия или аммония, а в другую - раствор роданида калия $KCNS$. Что происходит?

Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярной и ионной формах с учетом образования простых солей железа.

б) Ионы комплексной соли.

Проведите опыты, аналогичные пункту а), взяв вместо раствора простой соли железа (+3), раствор красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Появляются ли те же окрашивания, что и в пункте а)? Есть ли в растворе красной кровяной соли свободные (гидратированные) ионы Fe^{3+} ?

Напишите уравнения соответствующих реакций, объясняющих полученные результаты.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

9. Обнаружение ионов K^+ .

К 1-2 мл раствора соли калия добавьте 0,5-1 мл заранее приготовленного раствора комплексной соли $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Выпадает желтый осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

Напишите уравнения реакции в молекулярном и ионном виде и назовите комплексные соединения.

10. Обнаружение ионов Ca^{2+} .

К 1-2 мл раствора соли кальция добавьте такой же объем буферной смеси ($NH_3 + NH_4Cl$) и несколько капель раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Выпадает осадок. Отметьте его цвет.

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах и назовите комплексные соединения.

11. Обнаружение ионов Fe^{2+} .

К свежеприготовленному раствору сульфата железа (+2) добавьте раствор красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Выпадает осадок берлинской лазури.

Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде и назовите комплексные соединения.

12. Обнаружение ионов Fe^{3+} .

К 1 – 2 мл подкисленного раствора соли железа (+3) добавьте раствор желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Что наблюдается?

Напишите уравнения реакции в молекулярном и ионном виде и назовите комплексные соединения.

13. Обнаружение ионов Cu^{2+} .

К 1 – 2 мл раствора соли меди (+2) добавьте несколько капель раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Отметьте цвет выпавшего осадка.

Напишите уравнения реакции в молекулярном и ионном виде и назовите комплексные соединения.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методические указания
к лабораторной работе по химии
для студентов дневной и заочной
форм обучения

Составители: Громаков Николай Семенович
Бойчук Василий Андреевич

Редактор Г.А.Рябенкова

Издательство
Казанского государственного архитектурно-строительного университета
Лицензия ЛР N 020379 от 22.01.92 г.

Подписано в печать

Заказ

Тираж 50 экз

Бумага тип N2

Печать офсетная

Формат 60 × 84/16

Усл.-печ.л. 2.0

Учетн.-изд.л. 2.0

Отпечатано в полиграфическом секторе
Издательства КГАСУ.
420043, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1.