

**Министерство образования Республики Беларусь
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники**

Кафедра электронной техники и технологии

И.В. Бычек, А.А. Позняк

ХИМИЯ

Краткие теоретические сведения и методические указания
к выполнению лабораторной работы № 5

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Минск 2021

Лабораторная работа № 5

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель работы: Синтез комплексных соединений и изучение их свойств.

1. Теоретическая часть

Комплексными соединениями называются химические соединения высшего порядка, представляющие собой сложные ионы или молекулы, способные к существованию в твердой, жидкой, газовой фазах. Чаще комплексообразование происходит в растворах.

Комплексное соединение состоит из центрального атома (иона) — **комплексообразователя**, связанного с ионами или нейтральными молекулами, которые называются **лигандами**. Суммарное число лигандов, связанных с центральным атомом, называется **координационным числом** (КЧ).

Комплексообразователь и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения, которую при записи формул заключают в квадратные скобки. Ионы, компенсирующие заряд внутренней сферы, составляют **внешнюю координационную сферу**. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов составляющих его частиц. Например, комплексное соединение $K[AuCl_4]$ состоит:

K^+ – ион внешней сферы;

$[AuCl_4]^-$ – внутренняя сфера (комплекс);

Au^{3+} – атом (ион) комплексообразователь;

Cl^- – лиганд;

4 – координационное число (КЧ).

Поскольку заряд внутренней координационной сферы отрицательный, то данная комплексная частица представляет собой **комплексный анион**.

Если заряд внутренней координационной сферы положительный, комплексная частица представляет собой **комплексный катион**. Например, в сульфате тетраамминмеди (II) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ содержится комплексный катион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Существуют **нейтральные комплексные соединения**, не имеющие внешней координационной сферы, например, гексакарбонилхром $[Cr(CO)_6]$.

Комплексообразователями могут быть нейтральные атомы или катионы металлов, иногда неметаллы (*p*-элементы). Комплексообразователи являются **акцепторами** донорных электронных пар лигандов.

Роль **лигандов** в комплексных соединениях выполняют как нейтральные, так и заряженные частицы. Они являются **донорами** электронных пар. К наиболее распространенным лигандам относятся: H_2O , NH_3 , CO , CN^- , OH^- , F^- , Cl^- и др.

Номенклатура комплексных соединений

При составлении названия комплексного соединения сначала пе-

речисляют лиганды анионы с добавлением окончания «-о», затем нейтральные (молекулярные лиганды) в алфавитном порядке, далее называют комплексообразователь. Названия нейтральных комплексов пишут в одно слово. Рекомендованные названия некоторых анионных и нейтральных лигандов приведены в таблице.

Таблица

Рекомендованные названия анионных и нейтральных лигандов

Формула	Анион	Лиганд	Формула	Анион	Лиганд
F ⁻	Фторид	Фторо	NO ₃ ⁻	Нитрат	Нитрато
Cl ⁻	Хлорид	Хлоро	NO ₂ ⁻	Нитрит	Нитро
I ⁻	Иодид	Иодо	OH ⁻	Гидроксид	Гидроксо
CN ⁻	Цианид	Циано	CO	–	Карбонил
SCN ⁻	Тиоцианат	Тиоциано	NO	–	Нитрозил
S ₂ O ₃ ²⁻	Тиосульфат	Тиосульфато	H ₂ O	–	Аква
SO ₄ ²⁻	Сульфат	Сульфато	NH ₃	–	Аммин

Число лигандов в координационной сфере комплекса указывается префиксами **ди-(2), три-(3), тетра-(4), пента-(5) и гекса-(6)**.

Например:

[Pt(NH₃)₂Cl₂] – дихлородиаминоплатина (II);

[Ni(CO)₄] – тетракарбонилникель;

[Co(NH₃)₅(SO₄)]Cl – хлорид сульфатопентаамминкобальта (III).

Степень окисления комплексообразователя указывают римскими цифрами в скобках.

Традиционно в названиях катионных и нейтральных комплексов используются русские названия центральных атомов: железо, медь, платина.

В названиях анионных комплексов вводится суффикс «-ат», который добавляется к корню латинского названия центрального атома: **алюминат** (алюминий), **аргентат** (серебро), **аурат** (золото), **купрат** (медь), **меркурат** (ртуть), **феррат** (железо), **плюмбат** (свинец), **станнат** (олово) и т. д. Например:

K₂[CuCl₄] – тетрахлоокупрат (II) калия;

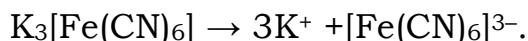
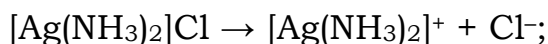
Na[Pd(NH₃)BrCl₂] – бромдихлооамминпалладат (II) натрия.

Диссоциация комплексных соединений

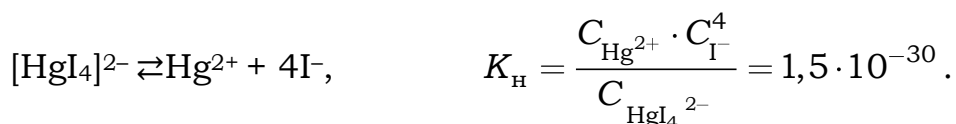
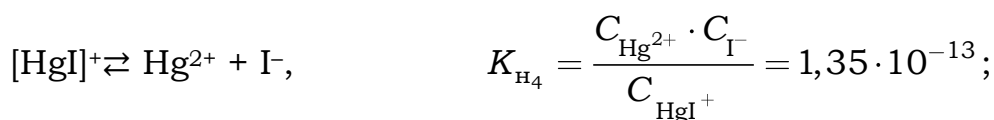
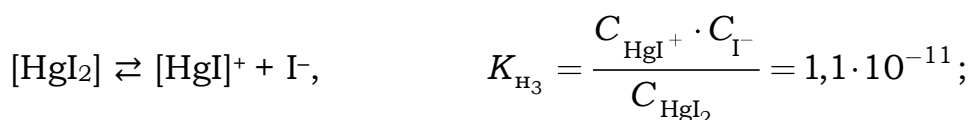
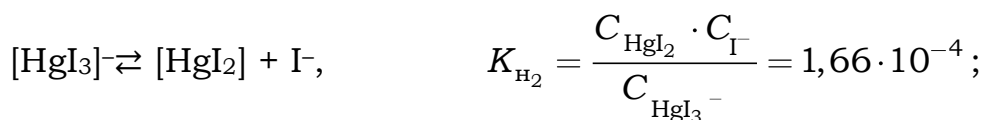
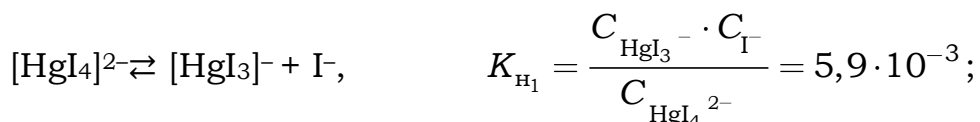
Комплексные соединения, в состав которых входят комплексные ионы, называются **комплексными электролитами**. Комплексные соединения катионного и анионного типа относят к **электролитам**, а нейтральные комплексы — к **неэлектролитам**. У **комплексных-неэлектролитов** внешняя координационная сфера отсутствует. Примером комплексного неэлектролита является [Pt(NH₃)₂Cl₂].

В водных растворах комплексные соединения (**электролиты**) диссоциируют как сильные электролиты на ионы внешней

и внутренней сферы. Это — **первичная диссоциация**. Она протекает в разбавленных растворах практически до конца, например:



Диссоциация комплексной частицы — **вторичная диссоциация** — протекает всегда в незначительной степени. Чем в меньшей степени процесс диссоциации осуществляется, тем прочнее комплекс. Комплексные ионы и некоторые комплексные неэлектролиты диссоциируют в растворах как слабые электролиты. Вторичная диссоциация комплексных соединений протекает ступенчато, процессы диссоциации равновесны, подчиняются закону действующих масс и количественно характеризуются константами диссоциации, которые называют **константами нестойкости**. Например, для комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ступенчатую диссоциацию можно проиллюстрировать следующими уравнениями:



Произведение констант нестойкости всех ступеней диссоциации равно общей константе нестойкости: $K_{\text{H}} = K_{\text{H}_1} \cdot K_{\text{H}_2} \cdot K_{\text{H}_3} \cdot K_{\text{H}_4} \cdot \dots$

Константы нестойкости зависят от природы комплексного иона и от температуры. Их значения приведены в таблицах справочной литературы.

Константа нестойкости является количественным показателем устойчивости комплексного соединения в растворе. Прочность комплекса тем больше, чем меньше значение **константы нестойкости**.

Процесс образования комплексной частицы характеризуется величиной, обратной K_H , называемой **константой устойчивости**:

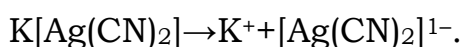
$$K_y = \frac{1}{K_H}.$$

Константы устойчивости характеризуют прочность комплекса в растворе, которая увеличивается с ростом их значения.

Пример. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,2 М растворе $K[Ag(CN)_2]$, содержащем избыток KCN, равный 0,01 моль/л. $K_H([Ag(CN)_2]^-) = 1 \cdot 10^{-21}$.

Решение

Первичная диссоциация комплексного соединения протекает практически полностью:



Суммарный процесс диссоциации комплексного иона идет по схеме:



В результате диссоциации $KCN \rightarrow K^+ + CN^-$, в растворе присутствует избыток ионов CN^- . Вследствие этого равновесие диссоциации комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$ сильно смещается влево. Поэтому собственной концентрацией цианид-ионов, полученных при диссоциации комплексного иона, можно пренебречь и считать, что C_{CN^-} в равновесной системе равна 0,01 моль/л.

Пренебрегая той долей комплексных ионов, которые подверглись диссоциации, приравниваем концентрацию недиссоциированной части к общей концентрации комплексных ионов:

$$C_{[Ag(CN)_2]^-} = C_{K[Ag(CN)_2]} \cdot \alpha \cdot n = 0,2 \cdot 1 \cdot 1 = 0,2 \text{ моль/л.}$$

Зная значение константы нестойкости, концентрацию комплексного иона и ионов CN^- , определяем концентрацию ионов серебра:

$$K_H = \frac{C_{Ag^+} \cdot (0,01)^2}{0,2} = 1 \cdot 10^{-21};$$

$$C_{Ag^+} = \frac{1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,2}{(0,01)^2} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л.}$$

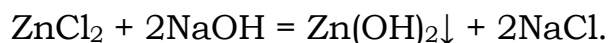
Ответ: $C_{Ag^+} = 2 \cdot 10^{-18}$ моль/л.

2. Экспериментальная часть

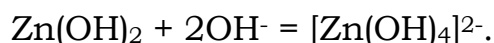
2.1 Получение анионных комплексов

2.1.1 Получение гидроксокомплексов.

Получение тетрагидроксицинка натрия. Демонстрационный опыт. В стакан наливаем 50–75 мл раствора хлорида или сульфата цинка. Небольшими порциями по стеклянной палочке добавляем раствор гидроксида натрия или калия до образования осадка гидроксида цинка $Zn(OH)_2$.

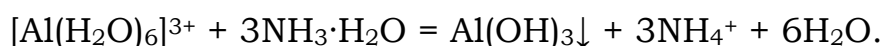


Полученную суспензию делим на три порции, две из которых помещаем в отдельные стаканы. Одна порция затем будет использована для получения катионного комплекса цинка. Другую порцию оставляем для сравнения. К суспензии в одном из стаканов добавляем избыток раствора гидроксида натрия или калия. Наблюдаем растворение осадка за счёт следующей реакции:



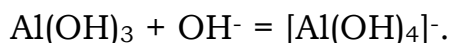
Произошло растворение гидроксида цинка в избытке концентрированного гидроксида натрия в результате образования тетрагидроксицинка натрия.

Получение тетрагидроксиалюмината натрия. Демонстрационный опыт. В химический стакан наливаем на 1/3 его объёма раствор хлорида алюминия или сульфата алюминия. Затем небольшими порциями добавляем раствор аммиака до образования студенистого осадка гидроксида алюминия:



Обратите внимание на представление катиона алюминия в левой части первого уравнения в виде гексакоординированного аквакомплекса. Как правило, металлы в водном растворе присутствуют в виде аквакомплексов, но в большинстве случаев для простоты записи это обстоятельство опускают.

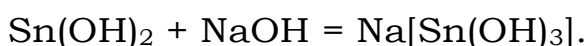
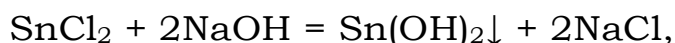
Делим полученную суспензию гидроксида алюминия равными порциями на два стакана. Первый стакан оставляем для сравнения, а во второй добавляем раствор гидроксида натрия или калия, добиваясь прозрачного раствора:



Растворение осадка гидроксида алюминия происходит за счёт образования тетрагидроксиалюминат-иона¹.

¹ Образование тетраэдрического тетрагидроксиалюминат-иона происходит при высоком значении pH раствора (pH > 11), т. е. большом избытке гидроксид-ионов. В интервале значений pH 7–11 координационная сфера алюминия (III) достраивается до координационного числа, равного шести, за счёт молекул воды. В результате в растворе в действительности присутствует тетрагидроксиакваалюминат-ион $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$.

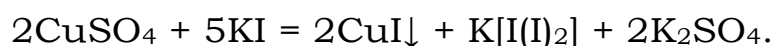
Образование тригидроксостанната натрия. Демонстрационный опыт. В химический стакан наливаем 20–50 мл раствора хлорида олова (II) и порциями добавляем раствор гидроксида натрия или калия. Наблюдаем образование суденистого белого осадка гидроксида олова (II). Делим содержимое стакана на две порции, разлив его в два стакана. Одна из порций предназначена для сравнения. К осадку гидроксида олова (II), находящемуся в другом стакане, снова приливаем концентрированный раствор гидроксида натрия или калия, наблюдая растворение осадка в результате образования гидросокомплекса — тригидроксостаннат (II)-аниона:



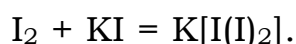
Обратите внимание на КЧ олова в данном комплексном соединении.

2.1.2 Получение анионных комплексов с анионами неорганических кислот в качестве лигандов.

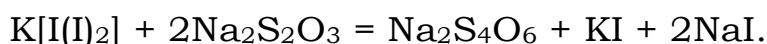
Получение дитиосульфатокупрата (I) натрия. В пробирку наливаем 0,5–1 мл раствор сульфата меди (II) и при помешивании добавляем по каплям раствор йодида калия до образования суспензии бурого цвета — смеси белого осадка йодида меди (I) CuI и маскирующего его цвет бурого раствора трийодида (1-) калия $\text{K}[\text{I}(\text{I})_2]$:



Приведенная выше суммарная реакция является результатом одновременного протекания следующих реакций:



Обратите внимание на то, что образование йодида меди (I) происходит в результате протекания окислительно-восстановительной реакции. Обратите также внимание на состав образовавшегося соединения йода — оно также представляет собой комплекс, в котором в роли комплексообразователя выступает не катион или атом металла, а йодид-анион. Отметим, что благодаря его образованию существенно повышается растворимость йода в воде. При постепенном приливании к смеси раствора тиосульфата натрия раствор обесцвечивается в ходе реакции:



Структурная формула тиосульфат-аниона с указанием межатомных расстояний и его трёхмерная модель приведены на рис. 1. Тиосульфат-анион окисляется йодом с образованием дитионата натрия. Восстановление йода приводит к обесцвечиванию раствора и мы видим белый осадок йодида меди (I). Дитио-

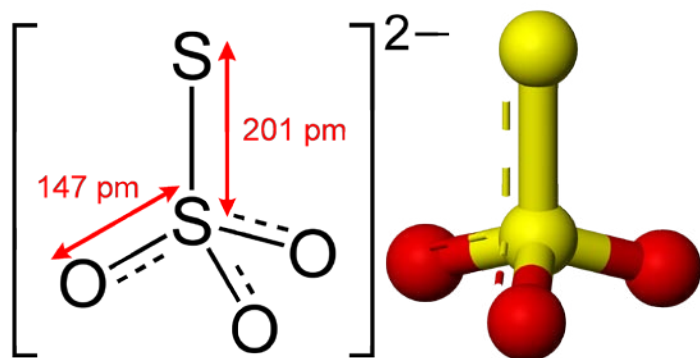


Рисунок 1. Структурная формула и трёхмерная модель тиосульфат-аниона

нат натрия является солью дитионовой кислоты — частного случая политионовых кислот². Структурная формула политионовой кислоты приведена на рис. 2. Продолжаем добавлять раствор тиосульфата натрия. Дальнейшее его добавление ведёт к тому, что белый осадок йодида меди (I) переходит в раствор за счёт комплексообразования:



Получение гексанитрокобальтата (III) калия. Демонстрационный опыт, Обязательно выполнять под вытяжкой! В химический стакан с раствором нитрита натрия добавляем небольшое количество раствора хлорида или сульфата кобальта (II), а затем приливаем уксусную кислоту. Раствор приобретает жёлтую окраску, наблюдается выделение пузырьков газа:

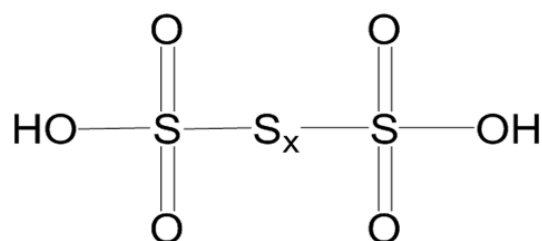
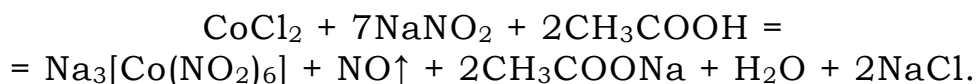
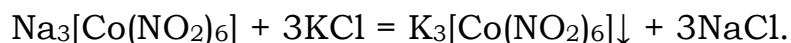


Рисунок 2. Структурная формула политионовой кислоты



Обратите внимание на изменение степеней окисления кобальта и части атомов азота, не вошедших в виде нитрит-ионов во внутреннюю координационную сферу комплексного соединения. Реакция комплексообразования становится возможной благодаря протеканию окислительно-восстановительной реакции.

К полученному раствору добавляем несколько капель раствора хлорида калия. Наблюдаем появление жёлтого мелкокристаллического осадка гексанитрокобальтата (III) калия:



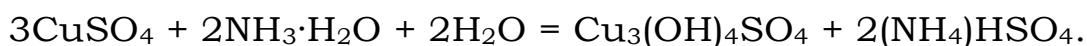
Гексанитрокобальтат (III) калия по имени учёного, впервые синтезировавшего это соединение, называют солью Фишера, а из-за жёлтого цвета также имеет названия кобальт жёлтый и индийская жёлтая. Это комплексное соединение является одной из немногих малорастворимых солей щелочных металлов,

² Политионовые кислоты — соединения серы с общей формулой $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, где $n \geq 2$. Их соли называются политионатами.

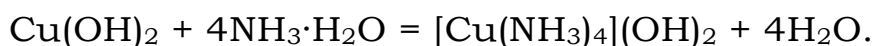
в данном случае — калия. Её растворимость в воде составляет 0,02 % по массе, а в этаноле 0,0025 %.

2.2. Получение катионных комплексов

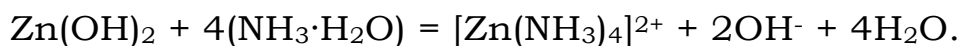
Получение сульфата тетраамминмеди (II). Демонстрационный опыт. Обязательно выполнять под вытяжкой! В химический стакан с 25–50 мл раствора сульфата меди (II) постепенно добавьте раствор аммиака. На первой стадии возможно образование осадка сульфата гидроксомеди (II) (гидроксид-сульфата меди II) зелёного цвета, состав которого выражается формулой $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ и образуется по следующему уравнению реакции:



При дальнейшем прибавлении раствора аммиака происходит растворение осадка за счёт образования хорошо растворимого комплексного соединения ярко-синего цвета.



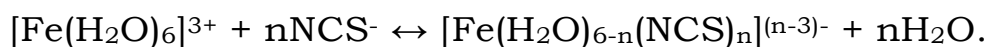
Получение гидроксида тетраамминцинка. Демонстрационный опыт. Обязательно выполнять под вытяжкой! В стакан с осадком гидроксида цинка, оставленный после одного из предыдущих экспериментов серии опытов 2.1.1, приливаем концентрированный раствор аммиака. Происходит растворение осадка за счёт образования катионного комплекса цинка — гидроксида тетраамминцинка.



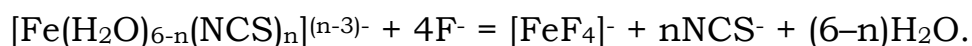
2.3. Разрушение менее прочного комплекса за счёт образования более устойчивого

Получение комплексных соединений железа (III) Тиоцианат (роданид) калия или аммония KNCS (NH_4NCS) образует с ионами Fe^{3+} интенсивно окрашенные комплексы. Состав комплексов зависит от концентрации реагирующих веществ и может быть представлен формулой $[\text{Fe}(\text{NCS})_i]^{(n-3)-}$, где $i = 1, 2, 3, 4$. Реакция обратима, поэтому для получения комплексов тиоцианат калия (или аммония) следует брать в избытке, чтобы вытеснить из внутренней координационной сферы аквакомплекс железа молекулы воды.

К раствору соли Fe^{3+} прибавьте по каплям раствор тиоцианата (роданида) калия или аммония. Окраска раствора становится кроваво-красной.



К полученному раствору добавляйте по каплям раствор фторида калия или аммония. Наблюдаем исчезновение красной окраски за счёт образования более прочных, почти бесцветных тетрафтороферрат (III)-ионов:



Ионы Fe^{3+} могут образовывать с F^- и гексакоординированный прочный фторидный комплекс: гексафтороферрат (III) $[\text{FeF}_6]^{3-}$, тоже практически бесцветный, ионы которого также могут присутствовать в растворе.

2.4 Влияние концентрации на комплексообразование. Обратимая диссоциация комплексов

Получение комплексных соединений кобальта (II).

В пробирку наливаем около 1 мл насыщенного раствора хлорида или сульфата кобальта (II) характерного розового цвета, присущего аквакомплексам кобальта (II) и 3 мл насыщенного раствора тиоцианата калия или аммония. Наблюдаем возникновение синей окраски раствора за счёт образования тетраэдрического анионного комплекса кобальта (II):



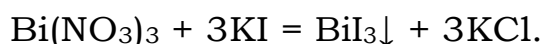
Небольшую часть раствора переносим в другую пробирку, в которую постепенно добавляем дистиллированную воду до появления розовой окраски, характерной для катионов гексааквакобальта (II):



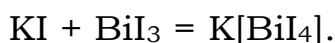
Реакция протекает достаточно легко, поскольку полная константа образования (устойчивости) тиоцианатного комплекса кобальта (II) невелика ($K_{\text{у}} = 1 \cdot 10^3$).

К полученному розовому раствору снова прибавьте концентрированный раствор тиоцианата (роданида) калия или аммония. Восстановление синей окраски объясняется вытеснением молекул воды из внутренней координационной сферы гексааквакобальта (II) при введении большого избытка тиоцианат- (роданид-) ионов и сдвигом равновесия обратимой реакции комплексообразования в сторону образования тетраэдрического анионного комплекса кобальта (II).

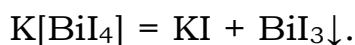
Получение тетраэдровисмутата (III) калия. В пробирку наливаем не более 1 мл раствора соли висмута (III), осторожно прибавляем по каплям раствор йодида калия. Выпадает бурый осадок йодида висмута (III) в соответствии с уравнением реакции



При приливании к полученному осадку избытка йодида калия наблюдается образование прозрачного жёлто-оранжевого раствора тетраэдровисмутата (III) калия:



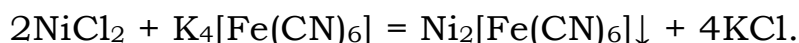
Отливаем несколько капель раствора комплексной соли в пустую пробирку и разбавляем водой³. Вновь наблюдаем выпадение буро-черного осадка йодида висмута (III) за счёт распада комплекса, устойчивого только в присутствии избытка йодид-ионов в растворе:



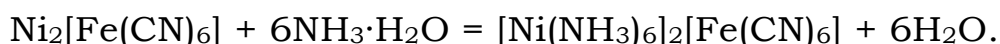
Снова приливаем в пробирку с осадком раствор йодида калия и наблюдаем его растворение.

2.5. Получение соединения, содержащего комплексные катион и анион

Получение гексацианоферрата (II) гексаамминникеля. Демонстрационный опыт. Выполнять под вытяжкой! В стакан наливаем 25–50 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 25–50 мл сульфата никеля (II). Наблюдаем выпадение осадка серо-зелёного цвета согласно следующего уравнения:

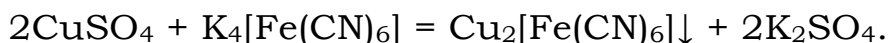


К полученному осадку гексацианоферрата (II) никеля добавляем раствор аммиака до образования лилового осадка комплексной соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Происходит следующая реакция:



2.6. Обменные реакции с участием комплексных соединений

Получение гексацианоферрата (II) меди (II). В пробирку с 0,5–1,0 мл раствора сульфата меди (II) добавим такой же объем раствора гексацианоферрата (II) калия (жёлтой кровяной соли). Выпадает красно-коричневый осадок. Происходит образование гексацианоферрата (II) меди (II) в соответствии со следующим уравнением:



Получение берлинской лазури и турнбулевой сини. В две пробирки нальём по 1–2 мл раствора FeCl_3 и раствора FeSO_4 . В пробирку с FeCl_3 добавим несколько капель раствора гексацианоферрата (II) калия (жёлтой кровяной соли). Наблюдаем появление темно-синего окрашивания за счёт образования гексацианоферратного комплекса, историческое название которого — берлинская лазурь:



³ Поскольку йодид висмута (III) склонен к гидролизу с образованием оксида-йодида висмута (III) BiOI , добавление к нему воды следует вести небольшими порциями и желательно на холоду, поскольку гидролиз усиливается с повышением температуры.

Аналогичное синее окрашивание получается и в результате добавления в пробирку с раствором сульфата железа (II) нескольких капель гексацианоферрата (III) калия (красной кровяной соли) и их взаимодействия:



Продукт взаимодействия красной кровяной соли и соли двухвалентного железа называется турнбулевой синью. Известно, что в получающихся комплексных соединениях существует равновесие между двумя формами комплекса:



Несмотря на то, что оба комплексных соединения являются, по сути, одним и тем же веществом, продукты первой и второй реакций исторически имеют разные названия.

При добавлении к содержимому обеих пробирок нескольких капель раствора гидроксида натрия или калия наблюдается потемнение за счёт выпадения осадка метагидроксида железа (III):

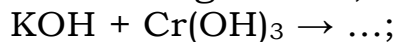


3. Контрольные задания

1. Назовите комплексные соединения, укажите заряд комплексобразователя, координационное число. Приведите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражения для констант нестойкости: $[Ni(NH_3)_4]SO_4$; $K_3[Co(NO_2)_6]$; $Na_2[Cu(CN)_4]$.

2. Напишите формулы следующих комплексных соединений: нитрат тетраамминцинка, гексацианокобальтат (III) калия, бромид триакватрихлороплатины (IV). Составьте уравнения первичной и вторичной диссоциации, напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов.

3. Напишите уравнения реакций:



4. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,1 М растворе соли $[Ag(NH_3)_2]^+Cl^-$.

4 Рекомендуемая литература

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – М. : Лань, 2021. – 744 с.

2. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М. : Ленанд, 2018. – 600 с.

3. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебник для вузов / Н. Л. Глинка. – С-Пб. : Химия, 2003. – 728 с.

4. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : ИЦ «Академия», 2013. – 496 с.

5. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия : учебник / Я. А. Угай. – М. : Высшая школа, 2007. – 526 с.
6. Дробашева, Т. Н. Общая химия : учебник / Т. Н. Дробашева. – Ростов н/Д : Феникс, 2004. – 447 с.
7. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учебное пособие для вузов / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – М. : Интеграл-Пресс, 2005. – 240 с.
8. Общая химия. Теория и задачи: учебное пособие / под ред. Н. В. Коровина, Н. В. Кулешова. – С-Пб. : Лань, 2014. – 496 с.
9. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Мн. : Современная школа, 2005. – 608 с.