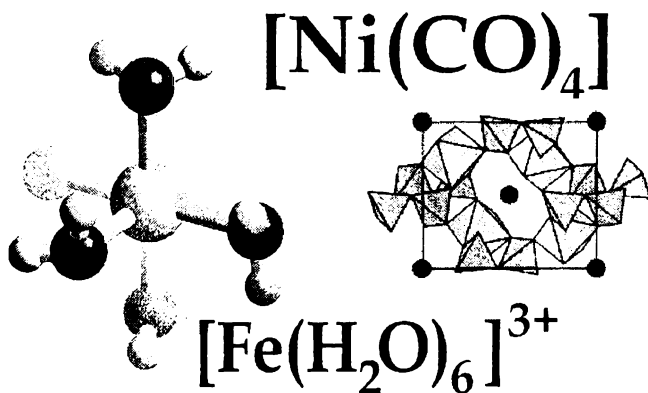


Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
"Брестский государственный технический университет"
Кафедра инженерной экологии и химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным и практическим работам
по дисциплине «Химия» по теме
«Комплексные соединения»
для студентов технических специальностей



Брест
2012

УДК 54(07)

Методические указания содержат основные сведения по химии комплексных соединений. В практической части описаны опыты к лабораторной работе и техника безопасности. В указаниях приведены примеры решения типовых задач и большое количество контрольных заданий, способствующих закреплению полученных теоретических знаний.

Составители: В.А. Халецкий, доцент

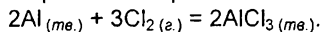
Рецензенты: А.П. Молочко, кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры химии учреждения образования
«Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники»

1 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1.1 Координационная теория Вернера

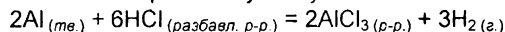
При синтезе даже самых простых неорганических соединений иногда получаются труднообъяснимые на первый взгляд результаты. Например, если в лаборатории требуется получить хлорид алюминия, то можно использовать несколько методов.

Во-первых, можно непосредственно осуществить взаимодействие алюминиевого порошка с газообразным хлором:

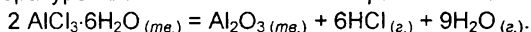


Реакция с высокой скоростью протекает уже при комнатной температурой. Полученная соль представляет собой прозрачные кристаллы, которые растворяются не только в воде, но и в спирте, ацетоне, других органических растворителях. Во влажном воздухе соль «дымит», подвергаясь гидролизу. Она легко плавится и переходит в газообразное состояние уже при 180°C.

Во-вторых, для получения хлорида алюминия можно растворить алюминий в соляной кислоте и выпарить полученную соль:



При выпаривании получаются желтовато-белые, распадающиеся на воздухе кристаллы, которые очень легко растворяются в воде, но мало растворимы в органических растворителях. Результаты анализа показывают, что в полученных кристаллах содержится вода, и правильно их состав может быть выражен формулой $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Если попытаться избавиться от воды нагреванием, при температуре выше 200°C начинается разложение соли:



Таким образом, очевидно, что безводный хлорид алюминия AlCl_3 и соль, содержащая воду, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – это различные химические соединения, имеющие различные свойства. Также, ясно, что молекулы воды соединены с AlCl_3 полноценными химическими связями. Вещества, которые образуются путём взаимного сочетания более простых соединений получили название *КОМПЛЕКСНЫХ*.

Способность многих элементов образовывать комплексные соединения является одной из причин многообразия веществ в неорганической химии. Уже в XVIII веке стал накапливаться фактический материал о существовании соединений, специфически диссоциирующих в растворах. В отличие от обычных электролитов (H_2SO_4 , KOH , NaCl), которые в растворах сразу распадаются на составляющие их ионы, комплексные соединения диссоциируют не полностью, а образуют частицы, имеющие сложное строение.



Рисунок 1.1 – Альфред Вернер
(1866 – 1919)

Вопрос о строении комплексных соединений оставался открытым долгое время до тех пор, пока в 1893 году швейцарский химик Альфред Вернер (рисунок 1.1) не создал свою теорию, получившую название *координационной*. Основные положения данной теории следующие:

1. Большая часть элементов способна выступать в качестве комплексообразователей проявляя при этом два типа валентности: основную, соответствующую степени окисления, и побочную, соответствующую координационному числу.

2. Элемент-комплексообразователь стремится к насыщению и главной и побочной валентности. При этом главная валентность насыщается только анионами, а побочная и анионами и нейтральными молекулами.

3. Комплексные соединения характеризуются строго определенной геометрической формой.

А. Вернер также предложил комплексным соединением называть вещество, в узлах кристаллической решётки которого находятся сложные частицы, построенные за счёт координации одним атомом (ионом) электронейтральных молекул или противоположно заряженных ионов и способные к самостоятельному существованию в растворах.

1.2 Химическая связь в комплексных соединениях

Рассмотрим образование химической связи в $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Основу данного соединения составляет ион Al^{3+} , который называется **комплексообразователем** или **центральный ионом**. Алюминий – это элемент III группы третьего периода. В основном состоянии у атома алюминия – три электронных слоя, а на внешнем слое находятся три электрона. Его электронная конфигурация может быть записана в виде формулы $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 3d^0$. Ион Al^{3+} образуется, когда нейтральный атом теряет три электрона (рисунок 1.2). Таким образом, у данного иона имеются свободные (незанятые) атомные орбитали с низкой энергией.

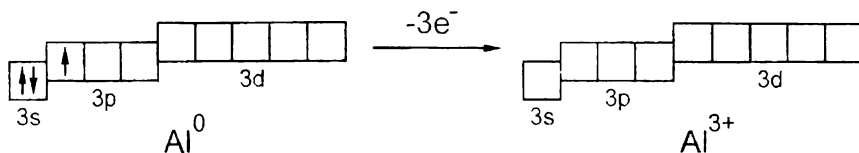


Рисунок 1.2 – Схема образования иона Al^{3+} .

Молекулы воды группируются (координируются) вокруг иона Al^{3+} и называются **лигандами**. Кислород – это элемент VI группы второго периода. В основном состоянии у атома кислорода – два электронных слоя, а на внешнем слое находятся шесть электронов. Его электронная конфигурация может быть записана в виде формулы $1s^2 2s^2 2p^4$. При образовании молекулы воды два неспаренных электрона атома О участвуют в образовании двух ковалентных связей с атомами водорода. Две неподелённые электронные пары атома кислорода за счёт взаимного отталкивания между собой и связями О–Н придают молекуле воды угловую форму (рисунок 1.3).

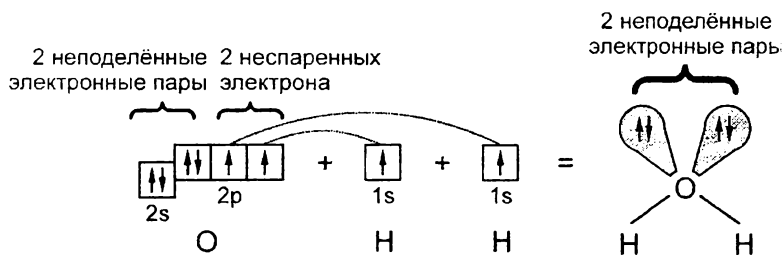


Рисунок 1.3 – Схема образования молекулы воды.

Поскольку у иона Al^{3+} имеются свободные атомные орбитали с низкой энергией, а у молекулы воды есть неподелённые электронные пары, то между ними возникает ковалентная связь по *донорно-акцепторному* механизму. При этом ион Al^{3+} является *акцептором* и предоставляет свои вакантные орбитали для неподелённых электронных пар атома кислорода молекул воды, которые являются *донорами* (рис. 1.4).

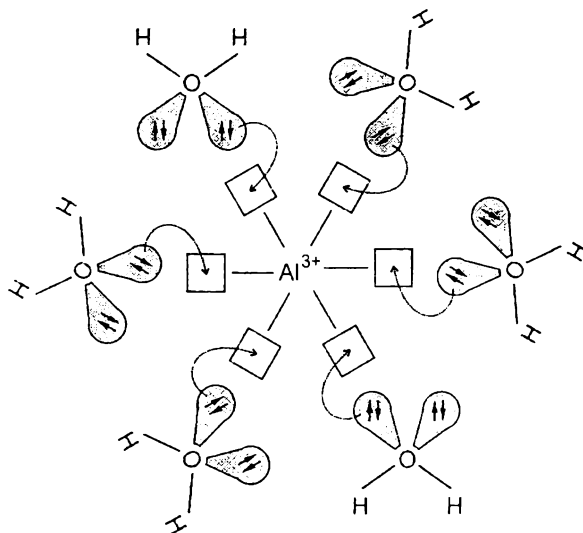
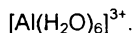


Рисунок 1.4 – Схема образования донорно-акцепторных связей в комплексном ионе $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Число, показывающее, сколько лигандов присоединилось к комплексообразователю называется *координационным числом*. В рассматриваемом случае координационное число равно 6.

Комплексообразователь и лиганды вместе образуют *внутреннюю сферу* или *комплексный ион (комплекс)*, который способен к самостоятельному существованию в растворе. На письме формулу комплексного иона принято заключать в квадратные скобки:



Заряд комплексного иона определяется как алгебраическая сумма зарядов комплексообразователя и всех лигандов. В рассматриваемом случае:

+ 3	+ 6	× 0	= +3
Заряд комплексо- образователя Al^{3+}	Число лигандов (координационное число)	Заряд лиганда H_2O^0	Заряд комплекс- ного иона

Для нейтрализации заряда комплексного иона в состав комплексного соединения входят **противоионы внешней сферы**. В рассматриваемом случае – это ионы Cl^- . Для полной нейтрализации заряда +3 необходимо три отрицательно заряженных иона Cl^- . С учётом этого окончательная формула рассматриваемого комплексного соединения имеет вид:



Химическая связь между комплексным ионом и противоионами внешней сферы носит *ионный* характер. Если комплексный ион не имеет заряда, то внешней сферы у него нет, например, $[Co(NH_3)_3Cl_3]^0$.

Если лигандами служат ионы, имеющие заряд, противоположный заряду комплексообразователя, между ними дополнительно к донорно-акцепторной связи возникает *электростатическое (кулоновское)* взаимодействие. Например, в соединении $K_3[Fe(CN)_6]$ комплексообразователем служит ион Fe^{3+} , лигандами – ионы CN^- . Их взаимные заряды противоположны, поэтому помимо донорно-акцепторной связи в комплексном ионе возникает и электростатическое притяжение между комплексообразователем и лигандами.

Для точного описания химической связи с комплексными ионах была разработана *теория кристаллического поля* (и ее более современный, модифицированный вариант *теория поля лигандов*). В рамках этих теорий детально рассматривается электронная структура комплексообразователя. Лиганды считаются точечными зарядами, создающими электростатическое поле. Теория использует математический аппарат квантовой механики. Ещё одна теория – *теория молекулярных орбиталей* учитывает электронное строение не только комплексообразователя, но и лигандов. Для построения молекулярных орбиталей используются атомные орбитали комплексообразователя и лигандов.

1.3 Состав комплексных соединений

Поскольку связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется по донорно-акцепторному механизму понятно, что наиболее эффективными комплексообразователями будут атомы или ионы имеющие свободные атомные орбитали с низкой энергией, а лучшими лигандами будут молекулы или ионы, имеющие неподелённые электронные пары.

Действительно, типичными комплексообразователями являются d-элементы Периодической системы. Для них характерно наличие вакантных электронных орбиталей, низких по энергии (ns , np , $(n-1)d$), кроме того, они обладают высокой электроотрицательностью ($\chi = 1.23 \div 1.75$), а значит способны смещать электронную плотность в свою сторону. Это приводит к тому, что d-элементы будут являться сильными акцепторами электронов. Несколько менее характерна способность к комплексообразованию для f-элементов и r-элементов. Щелочные и щелочно-земельные металлы (s-элементы) очень редко образуют комплексные соединения.

Типичными лигандами будут являться ионы или полярные нейтральные молекулы, имеющие неподеленные электронные пары, и небольшие размеры (таблица 1.1). В некоторых особенных случаях лигандами могут быть и неполярные молекулы, например, бензол, азот, кислород.

Таблица 1.1 – Типичные лиганды

Ионы-лиганды				Нейтральные молекулы-лиганды	
формула	название	формула	название	формула	название
F^-	фторо-	CNS^-	родано-	H_2O	аква-
Cl^-	хлоро-	SO_4^{2-}	сульфато-	NH_3	аммин-
Br^-	бromo-	NO_2^-	нитрито-	CO	карбонил-
I^-	иодо-	O^{2-}	оксо-	NO	нитрозил-
OH^-	гидроксо-	S^{2-}	тио-	N_2	диазот-
CN^-	циано-	$C_2O_4^{2-}$	оксалато-	Cl_2	дихлор-

Координационное число (к.ч.) показывает количество мест, которое может быть занято лигандами во внутренней сфере комплекса. Координационные числа элементов могут принимать значения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 12. Координационное число определяется рядом факторов:

– радиус комплексообразователя (чем больше радиус, тем больше лигандов может разместиться вокруг комплексообразователя, т.е. тем выше к.ч.);

– степень окисления комплексообразователя (чем выше степень окисления, тем выше эффективный заряд на атоме-комплексообразователе, а значит сильнее будет электростатическое взаимодействие между ним и лигандами, и, следовательно большее число лигандов может быть присоединено к центральному атому, т.е. к.ч. будет больше);

– заряд лиганда (с увеличением заряда лигандов, увеличивается и электростатическое взаимодействие между ними, а значит и уменьшается их количество, которое может быть координировано вокруг комплексообразователя);

– размер лиганда (с увеличением размера лиганда увеличивается место, которое он занимает во внутренней сфере, препятствуя таким образом присоединению других лигандов, т.е. к.ч. будет меньше).

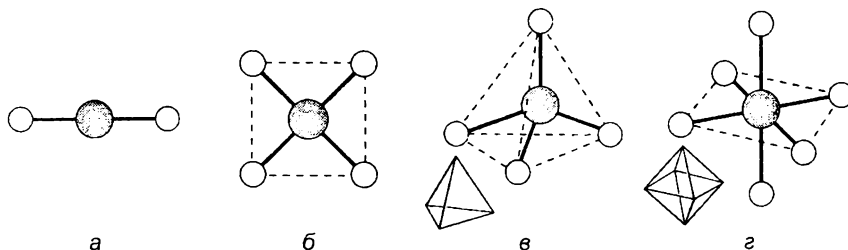


Рисунок 1.5 – Пространственная конфигурация комплексных соединений: а – линейная (к.ч. = 2), б – плоский квадрат (к.ч. = 4), в – тетраэдр (к.ч. = 4), г – октаэдр (к.ч. = 6); тёмными кружками обозначен комплексообразователь, белыми кружками – лиганды.

Наиболее характерны для комплексных соединений координационные числа 2, 4 и 6. Это объясняется образованием в данных случаях комплексов высокосимметричного строения. Так, в большинстве случаев комплексы с координационным числом 2 имеют линейное строение. Для комплексов с к.ч.=4 соответствует две возможные конфигурации: плоский квадрат и тетраэдр. Шестикоординированные комплексы, как правило, имеют октаэдрическое строение (рисунок 1.5).

Важной характеристикой лигандов является их способность занимать во внутренней сфере комплекса одно или несколько вакантных мест, т.е. связываться с комплексообразователем посредством одного или большего числа атомов. Лиганды образующие связь с комплексообразователем с помощью одного атома называются *монодентантными*. К ним относятся все одноатомные ионы (F^- , Cl^- и др.), H_2O , NH_3 , CO , некоторые многоатомные ионы NO_2^- , CN^- , SCN^- и др. Лиганды, которые связываются с комплексообразователем посредством большего числа атомов, т.е. занимающие 2 и более мест в координационной сфере, называются *полидентантными*. К ним относятся некоторые многоатомные анионы (SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и др.), практически все органические лиганды ($C_2O_4^{2-}$, $NH_2CH_2CH_2NH_2$ и др.). При этом важно учесть, что заряд лиганда не всегда совпадает с его дентантностью.

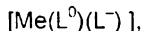
1.4 Номенклатура комплексных соединений

Требования к номенклатуре комплексных соединений устанавливаются Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Рассмотрим данные требования подробнее.

1. *Порядок перечисления ионов.* Название комплексного соединения состоит из названия комплексного иона и противоиона. Первым указывается название аниона в именительном падеже, затем – название катиона в родительном падеже. Формула комплексного иона заключается в квадратные скобки.

2. *Название лигандов.* К названиям анионов прибавляется окончание *-о*. Названия нейтральных молекул остаются без изменений за исключением NH_3 (аммин), H_2O (аква), CO (карбонил) (таблица 1.1).

3. *Порядок перечисления лигандов.* Лиганды (L) в комплексном соединении перечисляются следующим образом: вначале указываются электронейтральные лиганды, затем – лиганды с отрицательным зарядом (анионные лиганды)



где Me – комплексообразователь.

При перечислении лигандов руководствуются *практическим рядом неметаллов*, основанном на увеличении их электроотрицательности:

B, Si, C, As, P, H, Se, S, I, Br, Cl, N, O, F

Лиганды, одинаковые по типу заряда, но разные по химическому составу, записывают в соответствии с практическим рядом неметаллов, а именно по порядку расположения в этом ряду их первых (слева) элементов независимо от сложности лигандов. Поэтому H_2O будет записан в формуле комплекса ранее, чем NH_3 , поскольку водород (H) стоит в ряду раньше, чем азот (N).

Названия лигандов дефисом не разделяются.

4. *Количество лигандов.* Перед одинаковыми лигандами ставится приставка указывающая их количество (2 - ди, 3 - три, 4 - тетра, 5 - пента, 6 - гекса, 7 - гепта, 8 - окта, 9 -нона и т.д.).

5. *Окончание названий комплексов.*

– анионные комплексы. В тех случаях, когда во внешнюю сферу входят только ионы водорода, то комплекс имеет окончание **–овая (-евая) кислота**. Во всех других случаях используется латинское наименование элемента-комплексообразователя и окончание **-ат**;

– катионные и нейтральные комплексы. Специфических названий у комплексов нет. Используется русское название элемента.

Латинские названия некоторых элементов-комплексообразователей приведены в табл. 1.2.

6. *Степень окисления комплексообразователя.* Записывается в круглых скобках римскими цифрами после названия комплексного иона.

7. *Порядок чтения формулы.* Формулы комплексных соединений читают строго **справа налево**, соблюдая указанный в формуле порядок расположения лигандов.

Примеры:

[Ag(NH₃)₂]Br - бромид диамминсеребра (I);

[Pt(NH₃)₂Cl₂]Cl₂ - хлорид дихлородиамминплатины (IV);

K₂[SiF₆] - гексафторосиликат калия;

H₂[SiF₆] - гексафторокремниевая кислота;

[Ni(CO)₄] – тетракарбонилникель.

Таблица 1.2 – Русские и латинские названия некоторых элементов-комплексообразователей.

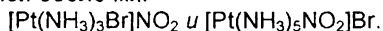
Символ	Русское и латинское название	Символ	Русское и латинское название	Символ	Русское и латинское название
Ag	серебро- аргентум	Cu	медь- купрум	Pb	свинец- плюмбум
As	мышьяк- арсеникум	Fe	железо- феррум	Si	кремний- силициум
Au	золото- аурум	Hg	ртуть- гидраргирум*	Sn	олово- станнум

*-анионные комплексные ионы ртути имеют название *меркуриаты*

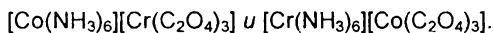
1.5 Изомерия комплексных соединений

Для комплексных соединений характерна изомерия – существование соединений одинаковых по химическому составу, но отличающихся по строению и, соответственно, по свойствам. Возможно несколько типов изомерии в комплексных соединениях.

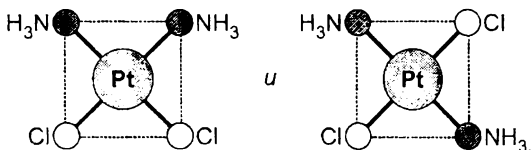
1. *Ионная и сольватная изомерия.* Этот вид изомерии обусловлен способностью некоторых ионов или нейтральных молекул входить как во внутреннюю сферу комплекса, т.е. выступать в качестве лигандов, так и входить во внешнюю сферу, т.е. выступать в качестве противоионов или участвовать в образовании сольватной оболочки:



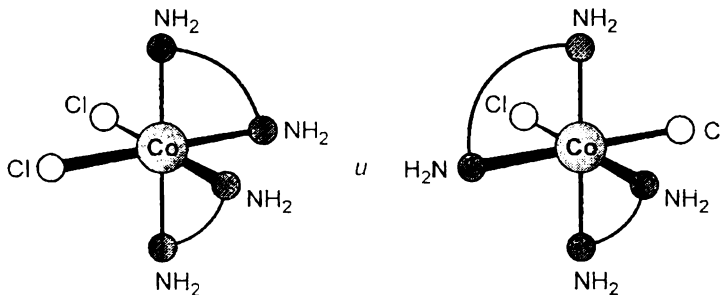
2. *Координационная изомерия.* Данный вид изомерии характерен только для бикомплексных соединений (т.е. когда и катион и анион являются комплексными ионами). Обусловлен этот вид изомерии способностью одних и тех же ионов или молекул выступать в качестве лигандов для разных комплексообразователей:



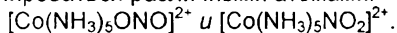
3. *Геометрическая изомерия.* В октаэдрических и квадратных комплексах возможно два варианта расположения одинаковых лигандов относительно центрального иона, например:



4. *Оптическая изомерия.* Причиной появления у комплексных соединений данного типа изомерии служит их сложная геометрическая форма. В этом случае комплексные ионы - изомеры имеют одинаковый состав и одинаковое строение, но представляют собой зеркальное отражение друг друга и поэтому никакими перемещениями в пространстве не могут быть совмещены:



5. *Изомерия связи.* Такой вид изомерии обусловлен возможностью сложных лигандов координироваться различными атомами:



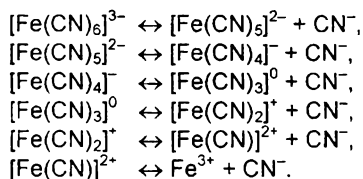
Также для комплексных соединений характерны и некоторые другие виды изомерии.

1.6 Особенности электролитической диссоциации комплексных соединений

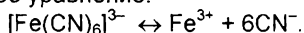
Характерной особенностью комплексных соединений является их специфическая диссоциация. Первоначально, при растворении комплексного соединения происходит его полная диссоциация на комплексный ион и противоионы внешней сферы. Т.е. комплексный ион ведет себя как индивидуальная частица. Этот процесс имеет необратимый характер и получил название *первичной диссоциации*:



Лишь затем происходит частичная диссоциация комплексного иона на составляющие его лиганды и ион-комплексобразователь. Данный процесс получил название *вторичной диссоциации*. Протекает он в несколько стадий, на каждой из которых отщепляется только один лиганд. Все стадии имеют обратимый характер:



При этом отщепление каждого последующего лиганда становится все менее и менее вероятным. Для вторичной диссоциации комплексного иона можно записать суммарное уравнение:



Поскольку данный процесс обратимый, согласно закону действующих масс можно записать выражение для его константы равновесия:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}$$

Данная константа получила название **константы нестойкости** комплексного иона ($K_{\text{нест.}}$). Для многих ионов ее значение определено экспериментально и занесено в специальные справочники. Размерность константы определяется строением комплекса и пропорциональна размерности концентрации (моль/л). В справочных данных размерность $K_{\text{нест.}}$ не указывается. Величины константы нестойкости для некоторых комплексных ионов приведены в таблице 1.3.

Константа нестойкости является мерой стабильности комплексного иона в водных растворах: чем *больше* $K_{\text{нест.}}$, тем *менее* устойчив комплексный ион, и наоборот, чем *меньше* $K_{\text{нест.}}$, тем комплексный ион *более* устойчив.

Некоторые комплексные соединения обладают настолько высокими значениями константы нестойкости, что при их растворении в воде комплексный ион сразу же подвергается полной диссоциации. Т.е. происходит распад не только на внутреннюю и внешние сферы, а на все составляющие соединения ионы. Такие соединения получили название **двойных солей**, к ним относятся, например, карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$):

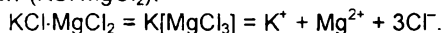


Таблица 1.3 – Константы нестойкости некоторых комплексных ионов.

Ион	$K_{\text{нест.}}$	Ион	$K_{\text{нест.}}$	Ион	$K_{\text{нест.}}$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$9.3 \cdot 10^{-8}$	BiCl_6^{3-}	$3.8 \cdot 10^{-7}$	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$6.3 \cdot 10^{-21}$
AgBr_4^{3-}	$6.3 \cdot 10^{-10}$	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$7.6 \cdot 10^{-8}$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
AgI_4^{3-}	$1.8 \cdot 10^{-14}$	CdI_4^{2-}	$8 \cdot 10^{-7}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1.9 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$	$2.5 \cdot 10^{-14}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$7.8 \cdot 10^{-6}$	PbI_4^{2-}	$1.4 \cdot 10^{-4}$
AlF_6^{3-}	$1.4 \cdot 10^{-20}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.1 \cdot 10^{-13}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$3.5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$3.6 \cdot 10^{-16}$
$\text{Bi}(\text{CNS})_6^{3-}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$

1.7 Роль комплексных соединений в природе и технологии

Широкое разнообразие комплексных соединений, вызванное способностью разнообразных веществ и ионов выступать в качестве лигандов, обусловило значительную роль, которую играют комплексные соединения в природе и технологии. Рассмотрим подробнее некоторые практически значимые комплексные вещества.

Производные порфирина Эти вещества в качестве лиганда содержат производные органического соединения – порфирина, формула которого приведена на рисунке 1.6.

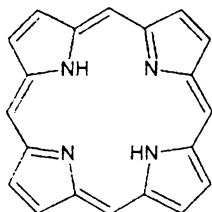


Рисунок 1.6 – Формула порфирина

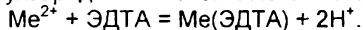
Наличие в молекуле порфирина четырёх атомов азота, имеющих неподелённые электронные пары, позволяет молекуле образовывать четыре прочные химические связи с ионом металла, располагающимся в её центре.

Один из представителей порфиринов – гем, содержащий ионы железа, является составной частью важнейших биологических молекул: гемоглобина (основного белка дыхательного цикла, участвующего в переносе кислорода от органов дыхания к тканям), миоглобина (белка мышц, связывающего кислород и передающего его окислительным системам клетки), цитохромов (белков-переносчиков электронов в процессах внутриклеточного дыхания и других окислительно-восстановительных реакций).

Производное порфирина, содержащее ионы Mg^{2+} , лежит в основе структуры хлорофилла, растительного пигмента обуславливающего окраску хлоропластов растений в зелёный цвет. При его участии осуществляется процесс фотосинтеза. Хлорофилл зарегистрирован в качестве пищевой добавки E140.

Органические комплексы ионов кобальта, молибдена, медь, цинка, других металлов присутствуют в ферментах, без которых не может существовать ни один живой организм.

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) Представляет собой бесцветные кристаллы, плохо растворимые в воде, но хорошо растворимые в растворах щелочей (рисунок 1.7). Кислота является четырёхосновой, её молекула содержит четыре атома кислорода и два атома азота, в которых имеются неподелённые электронные пары, благодаря чему ЭДТА образует шесть химических связей с двухзарядными ионами металлов:



ЭДТА и её натриевая соль имеют торговые названия – хелатон, трилон, комплексон. ЭДТА применяется для количественного определения ионов металлов в химическом анализе, для очистки поверхностей металлов перед гальванопластикой, для растворения различных отложений (прежде всего солей жёсткости) с поверхности теплотехнического оборудования, для производства жидкого мыла и шампуней, средств защиты растений, как лекарственное вещество (антикоагулянт крови). ЭДТА образует очень прочные связи с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , благодаря чему является очень эффективным умягчителем воды. В пищевой промышленности ЭДТА применяется как консервант и антиокислитель (пищевая добавка E386).

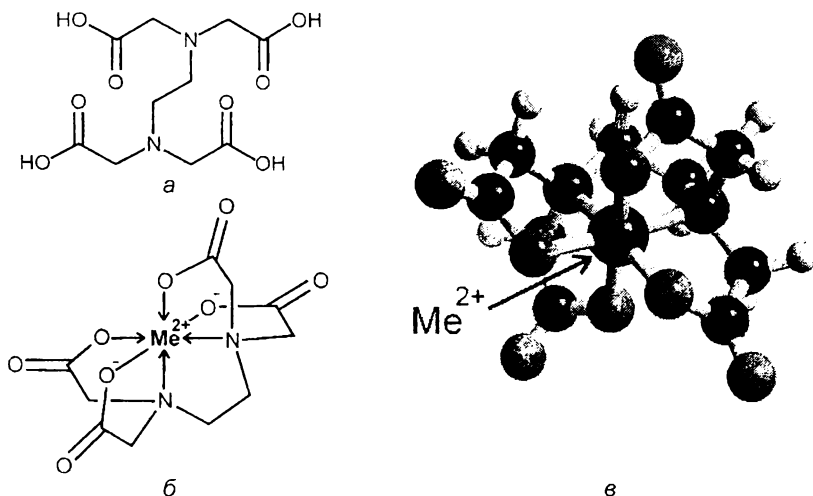


Рисунок 1.7 – Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и её соединения: а – формула ЭДТА, б – формула комплексной соли ЭДТА и двухзарядного иона металла Me^{2+} , в – структура комплексной соли ЭДТА и Me^{2+} .

Ферроцен Это вещество представляет собой оранжевые кристаллы с температурой плавления $173^{\circ}C$ и температурой кипения $249^{\circ}C$ (рисунок 1.8). Состав соединения может быть выражен формулой $[Fe(C_5H_5)_2]$. Лигандами в ферроцене служат два иона циклопентадиенила $C_5H_6^{-}$, между которыми расположен ион Fe^{2+} .

Ферроцен является сильнодействующей антидетонационной добавкой, способной значительно увеличивать октановое число автомобильного топлива. Однако при его избыточном содержании соединения железа способны отлагаться на деталях автомобильного двигателя.

Производные ферроцена используются как лекарственные препараты для лечения анемии, а также в качестве стабилизаторов для полимерных материалов.

Карбонилы Являются комплексными соединениями металлов, где комплексообразователем служит нейтральный атом металла, а лигандами – молекулы оксида углерода (II), связанные с металлом через атомы углерода, например $[Ni(CO)_4]$, $[Fe(CO)_5]$ и др.

Карбонилы – легкоплавкие, легколетучие твёрдые вещества или жидкости. Они применяются для получения металлических порошков (для порошковой металлургии), для нанесения металлических покрытий с заданными свойствами, для получения литейных форм. Карбонилы марганца являются антидетонационными добавками к моторному топливу.



Рисунок 1.8 – Формула ферроцена

2 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

2.1 Техника безопасности

При выполнении лабораторной работы студент должен уметь правильно обращаться со стеклянной химической посудой, соблюдать особую осторожность при работе с токсичными и едкими веществами, знать меры первой доврачебной помощи.

1 Работа со стеклянной посудой. Основным травмирующим фактором при работе со стеклянной химической посудой являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего. По этой причине следует соблюдать особую осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда всё-таки разбилась, то необходимо предпринимать следующие меры.

☑ *Первая помощь.* При порезах рук или других частей тела стеклом следует удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом, смазать йодной настойкой и забинтовать. Осколки стекла, попавшие в глаза, может удалять только медицинский работник.

При уборке рабочего места осколки разбитой посуды во избежание порезов нельзя собирать голыми руками, нужно использовать щетку и совок.

2 Токсические свойства соединений, используемых в лабораторной работе и меры неотложной помощи при поражении ими.

Гидроксид натрия (NaOH) При попадании на кожу, слизистые оболочки и, особенно, в глаза растворов щелочи возникают сильные химические ожоги.

☑ *Первая помощь.* При попадании на кожу растворов щелочи необходимо быстро промыть пораженное место большим количеством воды в течение 10-15 мин. Затем на обожженное место положить примочку 1-2% раствора уксусной кислоты. При попадании растворов в глаза – немедленное интенсивное промывание водой в течение длительного времени.

Аммиак. Водный раствор аммиака (NH_3 , $NH_3 \cdot H_2O$) Аммиак представляет собой токсичный газ с резким, специфическим запахом. Вдыхание его паров приводит к общему отравлению организма. Водные растворы аммиака особенно опасны при попадании внутрь организма.

☑ *Первая помощь.* При попадании раствора аммиака на кожу необходимо смыть его большим количеством воды. При попадании раствора аммиака вовнутрь необходимо сразу же принять слабый раствор уксусной кислоты, вызвать рвоту, дать растительное масло, молоко, яичный белок.

2.2 Лабораторная работа «Комплексные соединения»

Цель работы: получение комплексных соединений и изучение их химических свойств и особенностей электролитической диссоциации.

Опыт №1

Получение катионных аммиокомплексов меди

В пробирку с 1-2 мл раствора сульфата меди ($CuSO_4$) по каплям при перемешивании приливайте раствор аммиака. Наблюдайте выпадение осадка голубого цвета. Какое вещество выпадает в осадок? Запишите уравнение реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах.

Продолжайте прибавление аммиака. Наблюдайте растворение осадка и образование комплексного соединения меди. Отметьте его цвет. Запишите формулу получаемого комплексного соединения, учитывая, что координационное число меди в нем равно 4, лигандами выступают молекулы аммиака (NH_3), противоионом является сульфат-анион (SO_4^{2-}). Какое название имеет полученный комплекс? Запишите уравнение реакции его образования.

Погрузите в раствор комплексной соли меди железную проволоку. Происходят ли какие-либо изменения? Для сравнения сделайте тоже самое с раствором сульфата меди. Объясните различие в результатах двух опытов.

Опыт №2

Разрушение комплексных ионов

В пробирку с аминоксидом меди, полученным в первом опыте прибавьте по каплям раствор сульфида натрия (Na_2S). Какие изменения происходят с раствором? Какое вещество выпадает в осадок? Какую окраску он имеет? Составьте уравнение протекающей реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах.

Опыт №3

Получение анионных комплексов

В пробирку внесите 2-3 капли раствора нитрата висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) и постепенно по каплям приливайте раствор иодида калия (KI). Какое вещество и какой окраски выпадает в осадок? Запишите уравнение реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах.

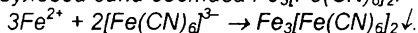
Продолжайте прибавлять раствор иодида калия до полного растворения осадка. Какую окраску имеет полученное комплексное соединение? Запишите его формулу, учитывая, что координационное число висмута равно 4, лигандами являются иодид-ионы, а противоионами – ионы калия. Какое название имеет полученный комплекс? Запишите уравнение реакции его образования.

Опыт №4

Особенности диссоциации двойных солей

☑ Двойные соли в отличие от обычных комплексных соединений в водных растворах полностью диссоциируют на составляющие их ионы. Это можно доказать экспериментально, растворив двойную соль в воде и проведя качественные реакции на составляющие соль ионы.

☑ Качественной реакцией на ионы железа (II) Fe^{2+} служит их взаимодействие с гексацианоферрат-ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ с образованием темносинего осадка турнбулевой сини состава $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:



В пробирку внесите 2-3 микрошпателя соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и прибавьте 5-6 мл дистиллированной воды. Перемешайте раствор стеклянной палочкой до полного растворения соли. После этого полученный раствор разделите на три равные части.

а) Качественная реакция на ионы железа (II) Fe^{2+} . К раствору в первой пробирке прибавьте несколько капель раствора гексацианоферрата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Какие произошли изменения? Запишите уравнение реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах.

б) Качественная реакция на сульфат-анионы SO_4^{2-} . К раствору во второй пробирке прибавьте несколько капель раствора хлорида бария BaCl_2 . Какие произошли изменения? Запишите уравнение реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах.

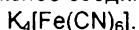
в) *Качественная реакция на ионы аммония* NH_4^+ . К раствору в третьей пробирке прибавьте такой же объем раствора гидроксида натрия NaOH. Зафиксируйте появление специфического аммиачного запаха. Какие другие изменения произошли с раствором? Запишите уравнение реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах.

Сделайте вывод об особенностях электролитической диссоциации соли Мора.

3 ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

3.1 Решение типовых задач

Пример 1. Назовите комплексное соединение:



Приведите уравнение его первичной диссоциации и суммарное уравнение вторичной диссоциации, а также составьте выражение для константы нестойкости. Какое строение имеет данный комплекс?

Решение: Название комплексной соли *всегда* начинается с названия аниона. В данном соединении анион является комплексным. Комплексообразователем служит ион железа, поэтому основу названия иона составит латинское наименование элемента – *феррум* (таблица 1.2) и суффикс *-ат*: **-феррат**.

Лигандами будут *цианид*-ионы (CN^-) . Прибавляя к названию иона суффикс *-о*, получаем названия лиганда: **циано** (таблица 1.1). Количество лигандов в комплексном соединении – 6 (**гекса**). Перечисляя количество и название лигандов и название комплексообразователя даем полное наименование комплексному аниону: **гекса-циано-феррат**.

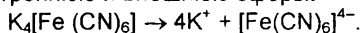
Находим заряд комплексного аниона. Поскольку к аниону присоединено 4 иона калия K^+ , то заряд аниона будет равен -4 . Так как заряд комплексного иона равен сумме зарядов составляющих его частей, рассчитаем заряд атома комплексообразователя, а значит и установим его степень окисления:

x	$+ 6$	$x(-1)$	$= - 4$
Заряд комплексо- образователя, иона железа	Число лигандов (координационное число)	Заряд лиганда CN^0	Заряд комплекс- ного иона
$x + 6 \cdot (-1) = -4$			
$x - 6 = -4$, т.е. $x = +2$			

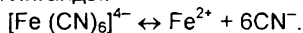
Таким образом, степень окисления атома железа равна $+2$, а полное название комплексного аниона: **гексацианоферрат (II)**.

Так как в качестве противоионов выступают ионы калия, полное название комплексной соли будет: **гексацианоферрат (II) калия**.

При первичной диссоциации данное комплексное соединение необратимо распадается на внутреннюю и внешнюю сферы:



При вторичной диссоциации идет обратимый распад комплекса на ион-комплексообразователь и лиганды:



Константа нестойкости представляет собой константу равновесия процесса вторичной диссоциации:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

Окончательно запишем строение комплекса:

Fe^{2+} – ион-комплексообразователь;

CN^- (цианид-ионы) – лиганды;

K^+ – противоионы;

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – комплексный ион.

Во внутренней сфере комплекса координировано 6 монодентантных лигандов, поэтому координационное число комплексообразователя равно 6.

Пример 2. Составьте формулу комплексного соединения, имеющего название *хлорид тетраамминкадмия (II)*.

Приведите уравнение его первичной диссоциации и суммарное уравнение вторичной диссоциации, а также составьте выражение для константы нестойкости. Какое строение имеет данный комплекс?

Решение: Вначале в названии соединения указан анион – *хлорид* (Cl^-), далее указан катион, который является комплексным ионом. Количество лигандов в ионе – 4 (*тетра*), лигандами являются молекулы аммиака (NH_3) – *аммин* (таблица 1.1). Комплексообразователем является двухзарядный ион кадмия (Cd^{2+}).

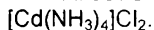
Рассчитаем заряд комплексного иона:

+2	+ 4	× 0	= +2
Заряд комплексо- образователя, иона Cd^{2+}	Число лигандов (координационное число)	Заряд лиганда NH_3^0	Заряд комплекс- ного иона

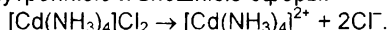
Поэтому формула аниона имеет вид:



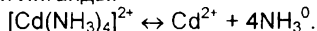
Для нейтрализации заряда данного комплексного иона (+2) необходимо два однозарядных отрицательно заряженных иона внешней сферы (Cl^-), поэтому итоговая формула соединения имеет вид:



При первичной диссоциации данное комплексное соединение необратимо распадается на внутреннюю и внешнюю сферы:



При вторичной диссоциации идет обратимый распад комплекса на ион-комплексообразователь и лиганды:



Константа нестойкости представляет собой константу равновесия процесса вторичной диссоциации:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3^0]^4}{[[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}$$

Окончательно запишем строение комплекса:

Cd^{2+} – ион-комплексообразователь;

NH_3 (молекулы аммиака) – лиганды;

Cl^- – противоионы;

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – комплексный ион.

Во внутренней сфере комплекса координировано 4 монодентантных лигандов, поэтому координационное число комплексообразователя равно 4.

3.2 Контрольные задачи

1 Назовите комплексное соединение. Приведите уравнение его первичной диссоциации и суммарное уравнение вторичной диссоциации, а также составьте выражение для константы нестойкости. Какое строение имеет данный комплекс?

- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| 1.1 $K_2[CoCl_4]$; | 1.16 $Na_2[Zn(OH)_4]$; |
| 1.2 $K_4[Mn(CN)_6]$; | 1.17 $K[BIF_6]$; |
| 1.3 $Na_2[Co(SCN)_4]$; | 1.18 $[Ni(H_2O)_6](NO_3)_2$; |
| 1.4 $[Ni(NH_3)_4]SO_4$; | 1.19 $Na_3[FeF_6]$; |
| 1.5 $K_2[ZnCl_4]$; | 1.20 $K_2[Cd(CN)_4]$; |
| 1.6 $Na_2[Pt(SCN)_6]$; | 1.21 $[Cr(H_2O)_6]Br_2$; |
| 1.7 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$; | 1.22 $Na_3[Cr(OH)_6]$; |
| 1.8 $Na_2[PtCl_4]$; | 1.23 $Na_4[Ni(SCN)_6]$; |
| 1.9 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; | 1.24 $K_2[Be(OH)_4]$; |
| 1.10 $K_2[PdBr_4]$; | 1.25 $(NH_4)_2[TiF_6]$; |
| 1.11 $Na[Al(OH)_4]$; | 1.26 $Na_2[Cd(CN)_4]$; |
| 1.12 $[Mn(H_2O)_6]Br_2$; | 1.27 $K[Cu(CN)_2]$; |
| 1.13 $[Co(H_2O)_6]SO_4$; | 1.28 $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; |
| 1.14 $Na_2[Co(OH)_4]$; | 1.29 $[Ag(NH_3)_2]OH$; |
| 1.15 $K_2[Zn(CN)_4]$; | 1.30 $Na[CuCl_2]$. |

2 Запишите формулу комплексного соединения. Приведите уравнение его первичной диссоциации и суммарное уравнение вторичной диссоциации, а также составьте выражение для константы нестойкости. Какое строение имеет данный комплекс?

- 2.1 гексагидросостаннат (IV) аммония;
- 2.2 хлорид гексаамминжелеза (II);
- 2.3 гексафторосиликат (IV) натрия;
- 2.4 гексахлороплюмбат (IV) аммония;
- 2.5 сульфат гексаакваванадия (II);
- 2.6 тетрацианокупрат (II) калия;
- 2.7 тетрахлоровисмутат (III) натрия;
- 2.8 гексахлоромолибдат (IV) калия;
- 2.9 хлорид диамминсеребра (I);
- 2.10 дицианоаргентат (I) калия;
- 2.11 тетрахлороаурат (III) калия;
- 2.12 нитрат гексааквакобальта (II);
- 2.13 тетрароданоцинкат (II) натрия;
- 2.14 октоцианомолибдат (V) калия;
- 2.15 гексародановисмутат (III) натрия;
- 2.16 трийодоплюмбат (II) натрия;
- 2.17 тетраiodоплатинат (II) калия;
- 2.18 гексацианокобальтат (II) лития;
- 2.19 гексагидроксоплатинат (IV) натрия;
- 2.20 тетрахлоропалладат (II) натрия;
- 2.21 бромид тетраамминпалладия (IV);
- 2.22 тетрабромкобальтат (II) натрия;
- 2.23 нитрат тетрааквацинка (II);
- 2.24 тетрацианоаурат (III) натрия;
- 2.25 тетрагидроксоплюмбат (II) натрия.

4 ЛИТЕРАТУРА

1. Лидин, Р.А. Номенклатура неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, З.А. Кудряшова. – Под ред. Р.А. Лидина. – М.: КолосС, 2006. – 95 с.
2. Неорганическая химия: учебник для студ. высш. учеб. заведений: в 3 т. / М.Е. Тамм, Ю.Д. Третьяков; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Изд. Центр «Академия», 2004. – Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. – 240 с.
3. Стёпин Б.Д. Неорганическая химия: учеб. для хим. и химико-технол. спец. вузов / Б.Д. Стёпин, А.А. Цветков – М.: Высшая школа, 1994. – 608 с.
4. Суворов, А.В. Общая химия: учебное пособие для вузов / А.В. Суворов, А.Б. Никольский - СПб.: Химия, 1995. – 624 с.
5. Химия: учеб. пособие для 11-го кл. общеобразоват. учреждений с рус. яз. обучения с 12-летним сроком обучения (базовый и повышенный уровни) / И.Е. Шиманович [и др.] – Под ред. И.Е. Шимановича. – 2-е изд., перераб. – Минск: Народная асвета, 2008. – 367 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	3
1.1 Координационная теория Вернера	3
1.2 Химическая связь в комплексных соединениях	4
1.3 Состав комплексных соединений	6
1.4 Номенклатура комплексных соединений	8
1.5 Изомерия комплексных соединений	9
1.6 Особенности электролитической диссоциации комплексных соединений	10
1.7 Роль комплексных соединений в природе и технологии	12
2 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА	14
2.1 Техника безопасности	14
2.2 Лабораторная работа «Комплексные соединения»	14
3 ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	16
3.1 Решение типовых задач	16
3.2 Контрольные задачи	18
4 ЛИТЕРАТУРА	19

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Составитель:
ХАЛЕЦКИЙ Виталий Анатольевич

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к лабораторным и практическим работам
по дисциплине «Химия» по теме
«Комплексные соединения»
для студентов технических специальностей

Ответственный за выпуск: **Халецкий В.А.**
Редактор: **Боровикова Е.А.**
Компьютерная верстка: **Халецкий В.А.**
Корректор: **Никитчик Е.В.**

Подписано к печати 17.01.2013. Формат 60×84 1/16. Бумага «Снегурочка»
Гарнитура Arial. Усл. п.л. 1,16. Уч.-изд. л. 1,25. Тираж 70 экз. Заказ № **1407**.
Отпечатан на ризографе Учреждения образования
«Брестский государственный технический университет»
224017, г.Брест, ул.Московская, 267.