

## Практическая работа 10

### Получение и свойства комплексных соединений

#### Экспериментальная часть

##### Опыт 1. Получение гидроксокомплексов металлов и их свойства

а) В пробирку налейте 1 мл раствора соли цинка и добавляйте по каплям 1М раствор гидроксида натрия. Что наблюдается? Что образуется при растворении осадка гидроксида цинка в избытке щелочи?

б) Прodelайте аналогичные опыт с солью хрома(III). Запишите наблюдения.

в) К раствору тетрагидроксицинката натрия добавьте твердый хлорид аммония. Полученную смесь перемешайте. Что наблюдается? Какое вещество выпадает в осадок. Запишите уравнение реакции.

г) Прodelайте аналогичные опыты с гидроксокомплексом хрома(III).

Напишите уравнения реакций, учитывая, что образуются растворимые гидроксокомплексы с координационным числом четыре для цинка и шесть для хрома. Зная, что гидроксиды цинка и хрома растворяются также в кислотах, укажите, к какому типу они относятся.

##### Опыт 2. Получение катионных комплексов

а) Получите гидроксид никеля(II), внеся в пробирку 3–4 капли раствора нитрата никеля и раствор 1М едкого натра до образования осадка. К осадку добавьте несколько капель раствора аммиака. Что происходит? Сравните окраску ионов  $Ni^{2+}$  в растворе нитрата никеля с окраской полученного раствора. Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора?

б) Проведите аналогичные опыты с сульфатом меди и хлоридом кобальта. Сравните окраску в исходном растворе с окраской полученного комплекса.

Напишите уравнения реакций: образования гидроксида никеля(II), взаимодействия гидроксида никеля с аммиаком и уравнение электролитической диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число никеля принять равным шести). Какое основание является более сильным: простое или комплексное? Ответ обосновать.

##### Опыт 3. Образование комплексных соединений в реакциях обмена

В пробирку к 4–5 каплям 0,1М раствора сульфата меди добавить такой же объем раствора комплексной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Отметьте цвет образовавшегося осадка гексацианоферрата меди. Напишите молекулярное и ионное уравнение реакций.

##### Опыт 4. Сравнение свойств двойной соли и координационного соединения

В три пробирки поместите раствор двойной соли  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$  (соль Мора). В первую пробирку добавьте 5–6 капель раствора сульфида натрия, во вторую – раствор хлорида бария. Выпавший черный осадок представляет собой сульфид железа(II). Отметьте цвет осадков и напишите ионные уравнения реакций их образования. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывают эти реакции? В третью пробирку добавьте 7–8 капель 1М раствора гидроксида натрия и нагрейте. Поднесите к горлышку пробирки индикаторную бумажку, смоченную водой. По изменению ее окраски и по запаху определите, какой газ выделяется. Напишите ионные уравнения реакции. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывает эта реакция? Учитывая результаты опыта, напишите уравнение электролитической диссоциации соли Мора. Налейте в чистую пробирку раствор желтой кровяной соли и добавьте к нему раствор сульфида натрия. Наблюдается ли выпадение черного осадка  $FeS$ ?

Опишите наблюдаемые явления, подкрепив наблюдения соответствующими уравнениями реакций. Напишите уравнение электролитической диссоциации  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Чем отличается электролитическая диссоциация двойной соли от диссоциации комплексной соли?

#### **Опыт 5. Получение двойного комплексного соединения**

В пробирку внесите 3–4 капли раствора гексацианоферрата(II) калия – жёлтой кровяной соли и добавьте к ним 5–6 капель раствора нитрата никеля(II). К полученному осадку гексацианоферрата никеля добавьте по каплям концентрированный раствор аммиака до растворения осадка и образования лиловых кристаллов гексацианоферрата гексамминникеля.

Опишите наблюдаемые явления, запишите уравнения всех происходящих реакций. Определите заряды полученных комплексных ионов.

#### **Опыт 6. Окислительно-восстановительные реакции с участием комплексного иона**

В пробирку внесите 4–5 капель раствора перманганата калия, подкислить его несколькими каплями 1М серной кислоты. Добавляйте к этому раствору по каплям раствор жёлтой кровяной соли. По возможности отбирайте пробы пипеткой пастера для качественных реакций при каждом выраженном наблюдаемом эффекте. Повторите опыт смешивая реагенты в обратном порядке.

Опишите наблюдаемые явления, запишите уравнение реакций. Какое новое комплексное соединение образуется в результате реакции? Что является восстановителем в данной реакции, и до чего способен восстановиться окислитель?

#### **Опыт 7. Исследование устойчивости комплексных ионов**

а) Получите раствор хлорида диамминсеребра(I). Для этого в пробирку внесите 1 мл раствора хлорида натрия, а затем добавьте 1–2 капли раствора нитрата серебра. Что наблюдается? Полученный осадок растворите в нескольких каплях 25%-го раствора аммиака. Составьте уравнения реакций, зная, что координационное число центрального атома в комплексе равно двум. Каково строение комплексного иона?

Полученный раствор разделите на три равные части для использования в дальнейших опытах.

б) К полученному раствору хлорида диамминсеребра(I) добавьте несколько капель концентрированной азотной кислоты. Что наблюдается? Запишите уравнение реакции. На выпавший осадок подействуйте раствором сульфида натрия. Как изменяется цвет осадка? Запишите уравнение реакции.

в) На полученный раствор хлорида диамминсеребра(I) подействуйте раствором иодида калия. Что наблюдается? Какое вещество выпадает в осадок? Осадок разделите на две части, к одной из них добавьте избыток раствора иодида калия, ко второй избыток йодной воды, затем аккуратно нагрейте пробирки. Что наблюдается? Запишите реакции и подтвердите возможность их протекания соответствующими вычислениями.

г) В пробирку с раствором хлорида диамминсеребра(I) внесите магниевую стружку или цинковую пыль. Что наблюдается? Какое вещество выделяется из раствора? Запишите уравнение реакции. В какой роли в этой реакции выступает цинк или магний?

Выпишите в лабораторный журнал константу устойчивости иона диамминсеребра(I), а также произведения растворимости хлорида, иодида и сульфида серебра. Используя эти данные, дайте объяснения наблюдениям в проведенных опытах по устойчивости хлорида диамминсеребра(I).

#### **Опыт 8. Получение хелатных соединений и изучение их устойчивости**

а) Получите синий осадок гидроксида меди(II) действием на раствор соли меди(II) раствором гидроксида натрия. Помните, что при недостатке щелочи из раствора выделяется основной сульфат, а не гидроксид. Полученный гидроксид разлейте в две пробирки.

б) К полученному осадку добавьте раствор аминокислоты – глицина. Что происходит? Запишите уравнение реакции, зная, что образующееся вещество содержит анионы, в которых атом меди окружен двумя бидентатными глицинатными лигандами. Какова геометрия комплексной частицы, если известно, что комплекс имеет геометрические изомеры? Изобразите

их структурные формулы. Добавьте к полученному комплексу 1М раствор серной кислоты до явного изменения цвета раствора. Объясните наблюдаемое явление.

в) Во вторую пробирку с осадком гидроксида меди(II) добавьте раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ( $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ ). Напишите уравнение реакции образования хелатного соединения и покажите его структуру. Добавьте к полученному раствору сульфит натрия. Что происходит с раствором? Объясните наблюдения.

г) Поместите в три пробирки по 1 мл растворов железа (II), железа (III) и меди (II), соответственно, затем определите pH растворов, после чего прибавьте в каждую по несколько капель глицерина, тщательно перемешайте до заметного изменения окраски, при необходимости слегка подогрейте. Повторно определите pH. Запишите наблюдения и уравнения реакций, почему pH изменился (если это произошло)?

#### **Опыт 9. Осмотические явления в растворе комплексного соединения (демонстрационный опыт)**

В стакане на 250 мл приготовьте 200 г 4%-го раствора желтой кровяной соли. В стакан с приготовленным раствором опустите два-три кристаллика водорастворимых солей марганца(II), меди(II), никеля(II), кобальта(II), железа(II), хрома(III).

Внесенные в раствор кристаллики покрываются полупроницаемыми пленками малорастворимых комплексных солей  $\text{K}_2\text{M}^{+2}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) или  $\text{KM}^{+3}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $\text{M} = \text{Cr}$ ). Через пленку к поверхности кристалла просачивается вода из раствора. Давление под пленкой возрастает, в некоторых местах она прорывается, и там начинают расти длинные изогнутые «трубки», напоминающие водоросли. Рост продолжается до тех пор, пока не израсходуется весь кристалл внесенной соли. Запишите уравнения реакций и отметьте цвет мембран.

#### **Опыт 10. Перекисные комплексы ванадия (опционально демонстрационно)**

В три пробирки налейте по 1 мл раствора перманганата калия, в одной из них подкислите его несколькими каплями 1М серной кислоты, ко второй добавьте соотв. количество дистиллята, к третьей - соотв. количество конц щелочи. Затем добавьте в каждую из них по небольшому количеству 30% раствора пероксида водорода.

Опишите наблюдаемые явления, запишите уравнения реакций.

#### **Вопросы и задания**

1) Какие соединения называют комплексными? Каким образом осуществляется координирование таких соединений?

2) Какие комплексы называют хелатными? Объясните термин дентатность.

3) К какому типу комплексных соединений относятся следующие соединения:

А) [18]-краунэфир-6;

Б) Гемин (активный участок гемоглобина);

В) Кальциевый комплекс этилендиаминтетрауксусной кислоты.

4) Какие соединения называют комплексонами? Приведите примеры.

5) Какое геометрическое строение имеют следующие комплексные соединения:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ ,  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br}$ ? Нарисуйте все возможные изомеры этих соединений.

6) В соединении  $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  2/3 хлорид-ионов осаждаются нитратом серебра. Является ли данное соединение комплексным? Напишите формулу этого соединения.

7) Является ли соединение  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuC}_2\text{O}_4$  комплексным, если действие хлорида бария не вызвало выпадение белого осадка. Составьте формулу этого соединения.

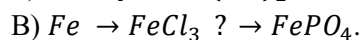
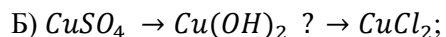
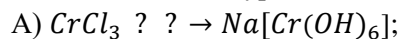
8) Чем вызвана окраска комплексных соединений переходных металлов. Объясните, почему хлорид диаминсеребра(I) не имеет окраски, а гидроксид тетраамминмеди(II) окрашен?

9) Объясните образование связей внутренней координационной сферы с позиций метода валентных связей и предскажите геометрию следующих соединений:

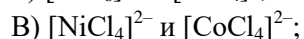
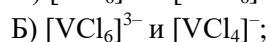
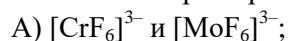


Изобразите диаграммы расщепления  $d$ -орбиталей центральных ионов и распределение электронов на этих орбиталях, пользуясь представлениями теории кристаллического поля. Какие из перечисленных комплексов окрашены?

10) Напишите уравнения химических реакций:



11) Укажите, какие из комплексных ионов термодинамически более устойчивы на основании величины энергии расщепления ( $\otimes$ ) и энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП):



12) Приведите примеры комплексных соединений, которые применяются в аналитической химии для обнаружения ионов. Напишите соответствующие реакции.

13) **Задание.** Образуется ли осадок гидроксида никеля(II), если к 1 л 0,01М раствора  $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ , содержащего 1 моль аммиака добавить  $10^{-6}$  моль гидроксил-ионов?  $ПР(Ni(OH)_2) = 2,0 \cdot 10^{-15}$ ;  $K_n([Ni(NH_3)_6]^{2+}) = 9,8 \cdot 10^{-9}$ .

14) **Задание.** К 100 мл 0,1М реактива Несслера  $K_2[HgI_4]$ , содержащего 0,1 моль KI, добавили 1 мл 0,01М сульфида натрия. Образуется ли при этом осадок?



15) **Задание.** Какой объем 10 М аммиака нужно добавить к 1 л 0,1М раствора  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ , чтобы прибавление 1,5 г сухого KCl не вызвало образование осадка?

