

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ

САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика С. П. КОРОЛЕВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Задания для самостоятельной работы

Составители: *Л. Г. Джериппа, А. М. Фомичев*

УДК 543.063

Комплексные соединения: Задания для самост. работы /Самар. гос. аэрокосм. ун-т; Сост. *Л. Г. Джериппа, А. М. Фомичев*. Самара, 1995. 28 с.

Методические указания являются руководством к выполнению домашних заданий по теме "Комплексные соединения". Они включают характеристику комплексных соединений: состав, строение, номенклатуру, получение и задания для самостоятельной работы.

Предназначены для студентов I-го курса дневного и вечернего отделений технического вуза. Подготовлены на кафедре.

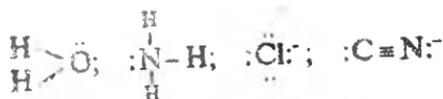
Печатается по решению редакционно-издательского совета Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С. П. Королева.

Рецензент Г. З. Бунова

Комплексными соединениями называются химические соединения, образованные сочетанием отдельных компонентов (акцепторов и доноров электронов) и представляющие собой сложные ионы или молекулы, способные к существованию как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии.

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ

Комплексные соединения состоят из центрального атома в определенной степени окисления, вокруг которого координированы нейтральные молекулы, атомы или ионы. Центральный атом (комплексобразователь) вместе с координированными вокруг него молекулами, атомами или ионами, называемыми лигандами, (от латинского *ligare* — связывать) образует внутреннюю координационную сферу (комплексный ион) комплексного соединения. Обычно в роли лигандов выступают анионы или полярные молекулы. Они имеют по крайней мере одну неподделенную пару валентных электронов, как это видно из следующих примеров:

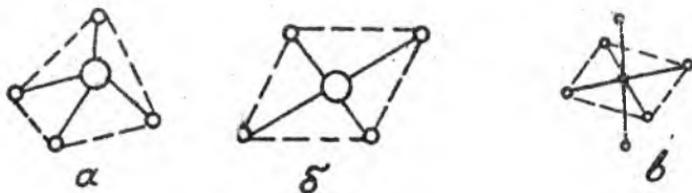


Образование химической связи между ионами металлов и лигандами, в некоторых случаях можно объяснить электростатическим притяжением между положительным ионом и отрицательным ионом или отрицательными концами полярных молекул. Однако правильнее образование химической связи в комплексах рассматривать в рамках представлений о ковалентной связи. Ионы металлов благодаря наличию у них свободных валентных орбиталей могут выступать в роли акцепторов электронных пар, тогда как

лиганды, обладающие неподделенными парами электронов, способны вести себя как доноры электронных пар. Такой подход позволяет рассматривать образование связи между ионами металла и лигандом как результат обобществления пары электронов, первоначально принадлежащей лиганду. Атом лиганда, непосредственно связанный с центральным атомом в комплексе, называют донорным атомом.

Различают моно- и полидентатные лиганды. Монодентатные лиганды, как, например, молекулы NH_3 , H_2O , ионы Cl^- , CN^- и др., имеют один донорный атом. Полидентатные лиганды имеют два и больше донорных атомов, способных одновременно координироваться вокруг центрального атома комплекса. Они захватывают комплексобразователь между донорными атомами, поэтому их называют хелатирующими агентами. Одним из таких лигандов является этилендиамин $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$. Этот лиганд (сокращенно обозначается *en*) содержит два атома азота с неподделенными парами электронов — бидентатный (би — два). Число донорных атомов, связанных с ионом металла (т. е. число σ — связей, образуемых центральным атомом с лигандами) называется его координационным числом. Координационные числа ионов большинства металлов зависят от размеров атомов и природы металлов и окружающих его лигандов. Чаще всего встречаются координационные числа четыре и шесть.

Четырехкоординационные комплексы обычно имеют геометрическую структуру двух типов — тетраэдрическую (а) или плоскоквадратную (б):



Шестикоординационные комплексы имеют октаэдрическую структуру (в).

ИЗОМЕРИЯ

В ряде случаев два или более комплексных соединений могут иметь один и тот же химический состав, но отличаться по одному или нескольким физическим или химическим свойствам (по окраске, растворимости, скорости реакций). Такие соединения называют *изомерами*. Они содержат одни и те же группы атомов, но располагаются эти группы в их молекулах по-разному. Различают несколько типов изомерии координационных соединений: структурную, стереооптическую и др. Структурные изомеры отличаются пространственным расположением атомов.

Более важный тип изомерии — стереоизомерия. Стереоизомеры имеют одинаковые химические связи, но отличаются расположением донорных атомов по отношению друг к другу. Такую изомерию еще называют *цис-, трансизомерией*. Изомер, в молекуле которого одинаковые группы располагаются рядом друг с другом, называется *цисизомером*. Изомер, в котором одинаковые группы удалены друг от друга, называется *трансизомером*.

Оптические изомеры представляют собой несовместимые зеркальные отображения. Они похожи друг на друга, как левая и правая рука человека.

За пределами внутренней сферы комплексного соединения расположена внешняя сфера. Ионы, составляющие внешнюю сферу, связаны с комплексным ионом главным образом силами электростатического взаимодействия. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов, при этом заряд комплексообразователя принимается равным его степени окисленности. Сумма зарядов ионов внешней сферы равна заряду комплексного иона, но противоположна по знаку. Так, если внутренняя сфера комплексного соединения заряжена отрицательно, то ионы внешней сферы заряжены положительно; если внутренняя сфера имеет положительный заряд, то внешняя — отрицательный. В случае незаряженной внутренней сферы комплексного соединения его внешняя сфера отсутствует. В химических формулах комплексных соединений внутреннюю сферу обычно отделяют от внешней квадратными скобками.

РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

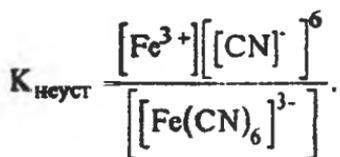
В растворах комплексные соединения диссоциируют ступенчато. На первой ступени диссоциации происходит отщепление ионов внешней сферы от комплексного иона, например

$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$. Вторая ступень — это диссоциация комплексного иона на комплексообразователь и лиганды:

$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$. Лиганды связаны с комплексообразователем ковалентными связями, поэтому диссоциация в растворах осуществляется, как правило, в незначительной степени. В зависимости от степени диссоциации комплексного иона различают более или менее устойчивые комплексы. Наряду с соединениями, внутренняя сфера которых отличается значительной прочностью и для которых диссоциация ничтожно мала, существуют соединения с крайне непрочной внутренней сферой (двойные соли). Растворы этих соединений практически не содержат комплексных ионов, так как они полностью диссоциируют на свои составные части. Например, в растворе $K_2[CuCl_4]$ практически отсутствуют комплексные ионы $[CuCl_4]^{2-}$ — и по характеру образующихся частиц диссоциация этой соли ничем не отличается от диссоциации в растворе смеси солей KCl и $CuCl_2$. Обычно степень диссоциации комплексного иона имеет очень маленькое значение. Поэтому с помощью качественных химических реакций обнаруживаются только ионы внешней сферы комплекса, а концентрация ионов внутренней сферы является недостаточной, чтобы они были обнаружены при помощи тех же характерных реакций. Однако применяя более чувствительные реакции на ионы, составляющие внутреннюю сферу комплекса, их можно обнаружить и даже разрушить комплекс.

Прочность комплексного иона характеризуется величиной его константы неустойчивости $K_{неуст}$ (константы диссоциации комплексного иона; еще называют константой нестойкости). Напри-

мер, при полной диссоциации иона $[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$



НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. При наименовании комплексных соединений вначале называют анион, а затем катион. Например, называя $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, следует начинать с SO_4^{2-} , а не с $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; сульфат ...

2. Называют лиганды, начиная с нейтральных молекул, затем переходят к отрицательно заряженным и последними называют положительно заряженные частицы. Лиганды называют в порядке увеличения их сложности.

3. Названия анионных комплексов оканчиваются на "ат"; для катионных или нейтральных комплексов металл не имеет специфического окончания.

4. Нейтральные лиганды называют так же, как соответствующие молекулы; к лигандам анионам добавляют окончание "о", а к лигандам катионам — "нум". Только молекулы воды и аммиака называют "аква" и "аммин" соответственно.

5. Число лигандов каждого сорта указывают греческими приставками (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- для 2, 3, 4, 5, 6 соответственно). Названия наиболее распространенных лигандов следующие:

Br^- ; Cl^- — бром, хлор;

CN^- — циано;

OH^- — гидроксо;

CO_3^{2-} — карбонато;

en — этилендиамин.

6. Валентность центрального атома обозначают римской цифрой в круглых скобках в конце названия комплекса. Например, названия следующих комплексов:

а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ — сульфат тетраамминмеди (II);

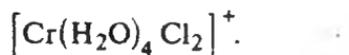
б) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат (III) калия.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Написать формулу комплексного иона, если известно, что он содержит ион хрома (III), связанный с четырьмя молекулами воды и двумя хлорид-ионами.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

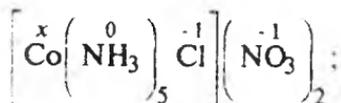
Ион хрома (III), заряд которого равен +3, является центральным (комплексообразователем). Четыре нейтральные молекулы воды и два хлорид-иона, имеющие заряд -1, являются лигандами. Центральный атом и лиганды, координированные вокруг него, образуют комплексный ион, который, как правило, заключается в квадратные скобки:



Пример 2. Найти степень окисления иона — комплектообразователя в комплексном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Заряд нитрат-иона равен -1 (NO_3^-). Лиганды NH_3 — нейтральные молекулы. Координированный хлорид-ион имеет заряд, равный -1. Сумма всех зарядов в соединении должна быть равна нулю:

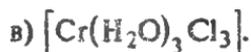
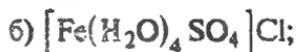


$$x + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0;$$

$$x = +3.$$

Таким образом, степень окисления кобальта должна быть равна +3.

Пример 3. Назвать каждое из следующих соединений:

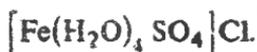


РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

а) Комплексный анион в этом соединении $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

содержит четыре лиганда CN^- , которые обозначим как тетрациано. Степень окисления никеля равна +2. Поскольку ион Ni^{2+} входит в состав комплексного аниона, его название запишем как никелат (II). Название всего комплексного соединения сформулируем следующим образом: тетрацианоникелат (II) цезия.

б) Четыре молекулы воды в соединении обозначим как тетрааква. Сульфат-ион SO_4^{2-} обозначим как сульфато. Степень окисления железа в данном комплексе равна +3:



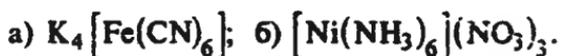
Таким образом, в название соединения включаем железо (III).

Наконец, анионом в соединении является хлорид-ион Cl^- . Следовательно, название этого комплексного соединения следующее:

хлорид тетрааквасульфатожелеза (III).

в) Три молекулы воды (триаква) и три хлорид-иона (трихлоро) образуют незаряженную сферу комплексного соединения, поэтому внешняя сфера для этого соединения отсутствует. Степень окисления хрома равна +3, хром (III). Название комплексного соединения сформулируем так: триакватрихлорохром (III).

Пример 4. Назвать комплексообразователь, лиганды, координационное число, внутреннюю и внешнюю сферы, комплексный ион, и указать заряды всех указанных составляющих следующих комплексных соединений:



РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

а) Ион Fe^{2+} — центральный атом (ион-комплексообразователь): лиганды — шесть ионов CN^- — связаны шестью σ -связями с центральным атомом, поэтому его координационное число равно 6. Ион Fe^{2+} и шесть ионов CN^- составляют комплексный ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и образуют внутреннюю сферу комплексного соединения. Заряд комплексного иона равен (-4). Внешнюю сферу составляют четыре иона K^+ .

б) Ион Ni^{3+} — центральный атом (ион-комплексообразователь): лиганды — шесть нейтральных молекул аммиака связаны с центральным атомом шестью σ -связями, а поэтому его координационное число равно 6.

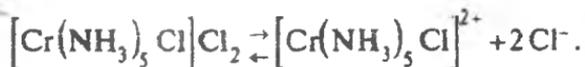
Ион Ni^{3+} и шесть нейтральных молекул аммиака образуют комплексный ион $[Ni(NH_3)_6]^{3+}$ и составляют внутреннюю сферу комплексного соединения. Заряд комплексного иона равен $+3$. Внешнюю сферу составляют три нитрат-иона NO_3^- .

Пример 5. Из раствора комплексной соли, состоящей из одного моля хлорида хрома (III) и пяти молей аммиака, нитрат серебра осаждает $2/3$ содержащегося в ней хлора. В растворе соли не обнаружены ни ионы хрома (III), ни молекулы аммиака. Каково координационное строение этого соединения? Написать уравнение диссоциации комплексной соли.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Так как в растворе не обнаружены ионы хрома и молекулы аммиака, то можно сделать вывод о том, что хром и аммиак входят в состав внутренней сферы комплексного соединения. Кроме того, в состав внутренней сферы входит, очевидно, и один хлорид-ион, не осаждаемый при помощи $AgNO_3$. Следова-

тельно, состав внутренней сферы соответствует формуле $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Во внешней сфере комплекса находятся два хлорид-иона, компенсирующие заряд комплексного иона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Диссоциация комплексной соли в растворе протекает по схеме



Пример 6. Написать уравнения диссоциации комплексной соли, комплексного иона по первой ступени и константу неустойчивости последнего для тетрацианоникелата (0) калия.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Напишем формулу соединения:



уравнение диссоциации комплексного соединения:



уравнение диссоциации комплексного иона по первой ступени:



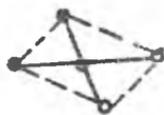
Напишем константу диссоциации (константу неустойчивости) комплексного иона по первой ступени:

$$K_{\text{неуст}} = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_3]^{3-}][\text{CN}^-]}{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}}$$

Пример 7. Имеются ли оптические изомеры у пространственных цис- и трансизомеров.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Представим пространственные цис- и трансизомеры:



Цис-



Транс-

а затем их зеркальные отражения. Отражение трансизомера идентично его оригиналу. Следовательно, трансформе не имеет оптического изомера. Зеркальное изображение цисизо-

мера не идентично его оригиналу. Поэтому цискомплекс имеет оптический изомер.

Пример 8. Вычислить концентрацию ионов калия, комплексного иона и бромид-ионов, образующихся по первой ступени диссоциации 0,01 М $K_2[HgBr_4]$, если константа неустойчивости комплексного иона $[HgBr_4]^{2-}$ по первой ступени равна $4,0 \cdot 10^{-3}$.

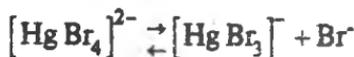
РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Запишем уравнение диссоциации комплексного соединения:



Запишем соответственно концентрациям соединения и ионов, его составляющих, моль/л: $1 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-2}$.

Запишем уравнение диссоциации комплексного иона $[HgBr_4]^{2-}$ по первой ступени и константу неустойчивости:



$$K_{\text{неуст}} = \frac{[[HgBr_3]^-] [Br^-]}{[[HgBr_4]^{2-}]} \quad \text{или}$$

$$K_{\text{неуст}} [[HgBr_4]^{2-}] = [[HgBr_3]^-] [Br^-]$$

Концентрации ионов $[HgBr_3]^-$ и $[Br^-]$ неизвестны и обозначим их через "X". Подставим известные и неизвестные концентрации в последнее уравнение:

$$4 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = X \cdot X.$$

Решая это уравнение, получим:

$$X^2 = 4 \cdot 10^{-5}; \quad X = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-5}};$$

$$X = 2 \cdot 10^{-2,5} \text{ моль / л.}$$

О т в е т: $1 \cdot 10^{-2}$ моль / л; $1 \cdot 10^{-2}$ моль / л; $2 \cdot 10^{-2,5}$ моль / л.

Пример 9. Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $K_2 [Ag(CN)_3]$, содержащем, кроме того, 0,05 молей KCN? Константа неустойчивости комплексного иона $[Ag(CN)_3]^{2-}$ составляет $2,8 \cdot 10^{-21}$.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Запишем уравнение диссоциации комплексного соединения по первой ступени:



$$\text{моль/л: } 5 \cdot 10^{-2} \qquad 5 \cdot 10^{-2}$$

Запишем уравнение полной диссоциации комплексного иона:



Отметим, что при этом концентрация ионов CN^- в растворе очень низкая и ею можно пренебречь. Однако раствор содержит 0,05 молей KCN.



$$\text{моль/л: } 5 \cdot 10^{-2} \qquad 5 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Запишем } K_{\text{неуст}} = \frac{[Ag^+][CN^-]^3}{[[Ag(CN)_3]^{2-}]}$$

$$\text{и найдем } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{неуст}} [\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}}{[\text{CN}^-]^3}$$

Подставив известные константу неустойчивости и концентрации соответственно получим:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{2,8 \cdot 10^{-21} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{(5 \cdot 10^{-2})^3} = 1 \cdot 10^{-18} \text{ моль / л.}$$

О т в е т: $1 \cdot 10^{-18}$ моль / л.

Пример 10. Вычислить, сколько молей аммиака должно содержаться в 1 л 0,1 М раствора нитрата диамминсеребра, чтобы прибавление 1,5 г хлорида калия не вызвало выпадение осадка хлорида серебра. Константа неустойчивости комплексного иона составляет $5,7 \cdot 10^{-10}$. Произведение растворимости хлорида серебра (ПР_{AgCl}) равно $1,8 \cdot 10^{-10}$.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Находим молярную концентрацию хлорида калия в растворе:

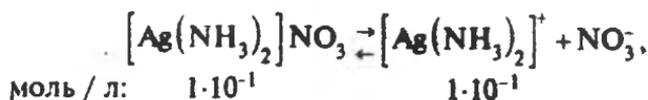
$$\text{м. м}(\text{KCl}) = 74,5 \text{ г / моль, масса } 74,5 \text{ г,}$$

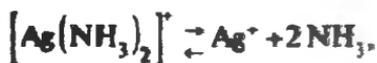
$$[\text{KCl}] = 1,5 : 74,5 = 0,02 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л,}$$



$$\text{моль/л: } 2 \cdot 10^{-2} \quad 2 \cdot 10^{-2} \quad 2 \cdot 10^{-2}$$

Напишем уравнения диссоциации и константы неустойчивости комплексного иона:





$$K_{\text{неуст}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

$$\text{отсюда } [\text{NH}_3]^2 = \frac{K_{\text{неуст}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]}$$

Концентрацию ионов серебра найдем, используя величину ПР_{AgCl} :

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-],$$

отсюда

$$[\text{Ag}^+] = \text{ПР}_{\text{AgCl}} : [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} : 2 \cdot 10^{-2},$$

$$[\text{Ag}^+] = 9 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л.}$$

$$\text{Тогда } [\text{NH}_3]^2 = \frac{5,7 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-1}}{9 \cdot 10^{-9}} = 0,64,$$

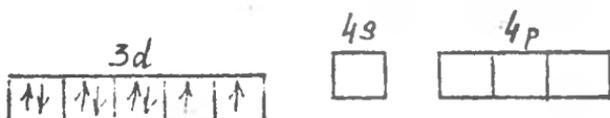
$$[\text{NH}_3] = \sqrt{0,64} = 0,8 \text{ моль / л.}$$

О т в е т: 0,8 моль/л.

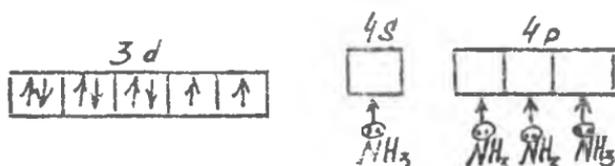
Пример 11. На основе метода валентных связей (ВС) рассмотреть тип гибридизации орбиталей иона-комплексобразователя Zn^{2+} и пространственную структуру образующегося комплексного иона с четырьмя молекулами аммиака.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Согласно правилу Гунда электронно-графическая формула иона $\text{Zn}^{2+} (3d^8)$ имеет следующий вид:

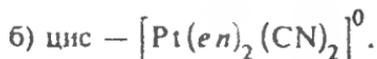
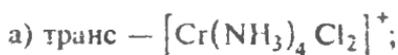


То есть в образовании комплексного иона участвует структура иона Zn^{2+} с двумя неспаренными электронами, следовательно, в образовании комплексного иона участвуют свободные 4 s и 4 p^3 орбитали. Кроме того, четыре молекулы аммиака представляют неподеленные электронные облака связи:



Образующийся комплексный ион $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ имеет тетраэдрическую структуру (sp^3 — гибридизация).

Пример 12. Написать структурные формулы следующих комплексов:



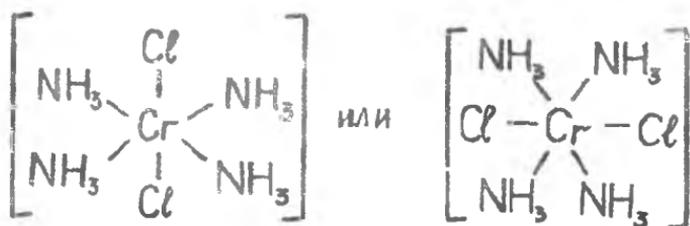
РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

en — этилендиамин,

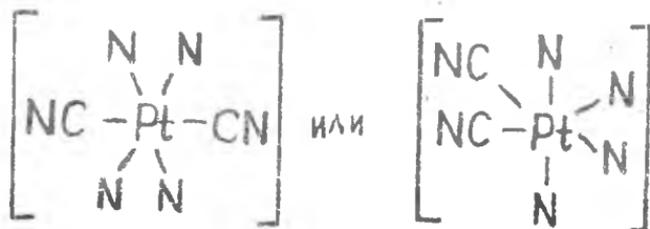
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$ — бидентатный лиганд, в структурной формуле

комплексного соединения обозначим как $Pt \begin{array}{l} \swarrow N \\ \searrow N \end{array}$.

а) в трансизомерах хлорид-лиганды располагаются напротив друг друга:



б) в цисизомерах *en*-лиганды располагаются рядом друг с другом:



Задание 1

1. Комплексные соединения имеют состав, выражаемый следующими формулами:



Привести химические названия этих солей, указать ион-комплексобразователь, его координационное число и внутреннюю сферу комплекса.

2. Общая константа неустойчивости иона $\left[\text{Cd}(\text{CN})_4 \right]^{2-}$ составляет $7,8 \cdot 10^{-18}$. Вычислить концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $\text{K}_2 \left[\text{Cd}(\text{CN})_4 \right]$, содержащем в избытке 0,1 моль KCN в литре раствора.

Задание 2

1. Дать определение константы неустойчивости (нестойкости) и константы устойчивости комплексного иона, показать суше-

твует ли зависимость между этими величинами. (В качестве примера взять комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$).

2. Константа неустойчивости иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ составляет $5,7 \cdot 10^{-8}$. Какова концентрация ионов серебра в 0,08 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем, кроме того, 0,8 моля аммиака. Сколько граммов NaCl надо прибавить к 1 л указанного раствора до начала выпадения осадка AgCl ? $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Задание 3

1. Записать уравнения внешнесферной (первичной) и внутрисферной (вторичной) диссоциации дигидроксотетрахлоро-(IV)платината аммония.

2. Растворы простых солей кадмия со щелочами образуют осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Выпадает ли осадок гидроксида кадмия (II) при добавлении щелочи к 0,05 М раствору $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащему 0,1 моль/л KCN ? $K_{\text{неуст.}[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = 7,8 \cdot 10^{-18}$, $\text{PP}_{\text{Cd}(\text{OH})_2} = 4,5 \cdot 10^{-15}$.

Задание 4

1. Дать определение ступенчатой константы неустойчивости (нестойкости) комплексного иона. Показать, связаны ли ступенчатые константы неустойчивости с общей константой неустойчивости комплексного иона (в качестве примера взять ион диамминосеребра).

2. Растворы простых солей кадмия образуют с сероводородом осадок сульфида кадмия CdS . Выпадает ли осадок CdS при пропускании сероводорода через 0,05 М раствор $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$.

содержащий 0,1 моль/л KCN. $K_{\text{уст}}[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 7,8 \cdot 10^{-18}$,
 $\text{ПР}_{\text{CdS}} = 7,9 \cdot 10^{-27}$.

Задание 5

1. Определить, какой из следующих комплексных ионов проявляет наименьшую устойчивость:

- динитроаргентат (I),
- диамминсеребра (I),
- дицианоаргентат (I).

если их общие константы неустойчивости имеют соответственно следующие значения: $1,3 \cdot 10^{-3}$; $5,7 \cdot 10^{-8}$; $8,0 \cdot 10^{-21}$. Написать уравнения диссоциации этих комплексных ионов и выражения для констант нестойкости.

2. Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$, содержащем, кроме того, 0,05 моль/л KCN. Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ составляет $2,8 \cdot 10^{-21}$.

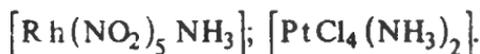
Задание 6

1. Имеют ли оптические изомеры цис- и транс- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ ионы. Какие лиганды называются полидентатными?

2. Вычислить, сколько молей аммиака должно содержаться в 1 л 0,1 М $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, раствора чтобы прибавление 1,5 г KCl к 1 л раствора не вызвало выпадение осадка хлорида серебра. Константа неустойчивости иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ составляет $5,7 \cdot 10^{-10}$.
 $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Задание 7

1. Назвать следующие электронейтральные комплексные соединения:

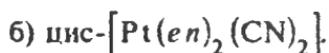
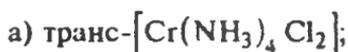


Указать ион-комплексообразователь, его заряд и число координированных лигандов.

2. Растворы простых солей меди (II) образуют со щелочами осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Выпадает ли осадок гидроксида меди (II) при добавлении раствора щелочи к 0,05 М раствору $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, содержащему 0,1 моль/л аммиака? Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ составляет $2,1 \cdot 10^{-13}$, $\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 2,2 \cdot 10^{-20}$.

Задание 8

1. Написать структурные формулы каждого из следующих комплексных соединений:



Указать координационные числа центральных атомов.

2. Растворы простых солей меди (II) образуют с сероводородом осадок сульфида меди (II) CuS . Выпадает ли осадок сульфида меди (II) при пропускании сероводорода через 0,05 М раствор сульфата тетраамминмеди (II) содержащий 0,1 моль/л аммиака? Константа нестойкости иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ составляет $2,1 \cdot 10^{-13}$, $\text{ПР}_{\text{CuS}} = 6 \cdot 10^{-36}$.

Задание 9

1. Назвать следующие комплексные соединения: $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Указать центральные атомы, их заряды и координационные числа.

2. Вычислить концентрацию ионов Cd^{2+} в 0,05 М растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащем, кроме того, 0,01 моль/л KCN . Общая константа нестойкости иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна $7,8 \cdot 10^{-18}$.

Задание 10

1. Написать координационные формулы следующих соединений:

- гексацианоферрат (III) калия;
- дицианоаргентат (I) калия;
- бромолентанитроплатинат (IV) калия.

Указать заряд центрального атома и его координационное число.

2. На основе метода валентных связей рассмотреть тип гибридизации орбиталей центрального иона Ag^+ и составить пространственную структуру образующегося комплексного иона с двумя молекулами аммиака.

Задание 11

1. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде между растворами хлорида железа (III) и гексацианоферрата (II) калия, назвать продукт реакции и предложить его применение.

2. При действии уксусной кислоты на раствор соли $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 4\text{NH}_3$ не обнаружено ионов Co^{3+} и свободного аммиака. Кроме того, установлено, что только один нитрит-ион разрушается с выделением оксида азота (IV). Измерение электропроводности показало, что указанная соль распадается в растворе на

два иона. Записать строение этой соли и уравнения ее ступенчатой диссоциации.

Задание 12

1. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде между растворами хлорида железа (II) и гексацианоферрата (III) калия, назвать образующееся комплексное соединение и предложить его применение.

2. Хлорид $\text{Co}(\text{III})$ образует с аммиаком соединения следующего состава:

1) $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. Действие раствора нитрата серебра приводит к практически полному осаждению всего хлора из первого соединения и $1/3$ хлора из второго соединения. Измерения электропроводности растворов этих соединений показывают, что первое распадается в растворе на четыре иона, а второе — на два иона. Написать координационное строение указанных комплексов, вычислить заряды центральных атомов и их координационные числа.

Задание 13

1. Объяснить различие между понятиями "двойные соли" и "комплексные соединения", привести примеры указанных веществ, написать уравнения их диссоциации.

2. На основе метода валентных связей рассмотреть тип гибридизации орбиталей центрального иона Ni^{2+} и составить пространственную структуру образующегося комплексного иона с четырьмя молекулами аммиака.

Задание 14

1. Предложить реакцию получения сульфата тетраамминмеди (II), запишите ее в молекулярном и ионном виде.

2. Вычислить концентрацию ионов калия и комплексного иона, образующихся при полной первичной диссоциации $0,01 \text{ M}$ раствора $\text{K}_2[\text{HgBr}_4]$, а также концентрацию бромид-ионов, образующихся при вторичной диссоциации (внутренней сферы) по первой ступени. Константа неустойчивости комплексного иона $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ по первой ступени составляет $4 \cdot 10^{-3}$.

Задание 15

1. Предложить реакцию получения хлорида гексаамминникеля (II). Запишите ее в молекулярном и ионном виде.

2. На основе метода валентных связей рассмотреть тип гибридизации орбиталей центрального иона Co^{3+} и составить пространственную структуру его комплекса с шестью молекулами аммиака.

Задание 16

1. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, при помощи которых в водных растворах можно обнаружить ионы железа (II) и железа (III).

2. На основе метода валентных связей рассмотреть тип гибридизации орбиталей центрального атома серебра и составить геометрическую структуру образующегося комплексного иона с двумя молекулами аммиака.

Задание 17

1. Написать уравнения характерных реакций, при помощи которых в водных растворах можно обнаружить наличие ионов меди (II) и железа (III).

2. Хлорид хрома (III) образует с аммиаком соединения следующего состава: 1) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$; 2) $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Действие раствора нитрата серебра приводит к практически полному осаждению всего хлора из первого соединения и около $2/3$ хлора из второго. Измерения электропроводности растворов указанных соединений показывают, что первое соединение распадается на четыре иона, а второе — на три иона. Написать координационное строение этих соединений и константы нестойкости комплексных ионов по третьей степени их диссоциации.

Задание 18

1. При помощи какой характерной реакции можно доказать, что заряд иона-комплексобразователя в комплексном соединении $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ равен (+2)?

2. Для комплексного иона тетрабромортути (II) общая константа нестойкости составляет $1,9 \cdot 10^{-9}$. Вычислить стандартное

изменение изобарного потенциала в процессе диссоциации указанного иона.

Задание 19

1. При помощи какой характерной реакции можно доказать, что заряд иона-комплексообразователя в комплексном соединении $\text{Fe}_3 [\text{Fe CN}_6]_2$ равен (+3)?

2. Вычислить концентрации ионов хлора, комплексного иона и ионов, образующихся по первой ступени диссоциации комплексного иона, в 0,01 М растворе хлорида дитиосульфатосеребра, если константа нестойкости $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ по первой ступени составляет $2,2 \cdot 10^{-8}$.

Задание 20

1. Написать уравнения ступенчатой диссоциации и соответствующие ступенчатые константы нестойкости комплексного соединения $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$, указать ион-комплексообразователь, его заряд и координационное число.

2. Константа нестойкости комплексного иона тетраамминмеди (II) по первой ступени составляет $7,1 \cdot 10^{-3}$. Вычислить концентрации ионов хлора, комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и ионов, образующихся по первой ступени диссоциации комплексного иона в 0,01 М растворе соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Задание 21

1. Существует ли зависимость между константой неустойчивости (нестойкости) и константой устойчивости комплексного соединения; какое из приведенных соединений $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ или $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ является более устойчивым, если известно, что их общие константы устойчивости соответственно равны $6,7 \cdot 10^{30}$ и $1,8 \cdot 10^7$.

2. Константа неустойчивости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ составляет $3,5 \cdot 10^{-14}$. Сколько граммов серебра содержится в виде простых ионов в 1 л 0,1 М раствора $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, содержащем, кроме того, 25 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Задание 22

1. Вычислить общую константу нестойкости комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$, если известно, что его ступенчатые константы нестойкости соответственно равны: $K_1 = 1,35 \cdot 10^{-15}$; $K_2 = 1,10 \cdot 10^{-11}$; $K_3 = 1,66 \cdot 10^{-4}$; $K_4 = 5,90 \cdot 10^{-9}$.

2. Произойдет ли образование осадка иодида серебра, если к 1 л 0,01 М раствора $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$, содержащему избыточным 0,02 моля KCN, добавить 0,001 моля KI?

Задание 23

1. Вычислить стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала процесса диссоциации иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ по первой ступени, если его $K_{\text{неуст}}$ равна $5,35 \cdot 10^{-13}$.

2. При какой концентрации ионов S^{2-} начнется выпадение осадка CdS из 0,05 М раствора $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащего 0,1 моля KCN в 1 л раствора. $\text{IP}_{\text{CdS}} = 7,9 \cdot 10^{-27}$, константа нестойкости иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна $7,8 \cdot 10^{-18}$.

Задание 24

1. Предложить метод вычисления изменения изобарно-изотермического потенциала в процессе диссоциации комплексного иона, если исследования проводились при двух температурах

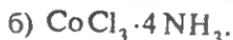
(T_1 и T_2) и известна величина константы нестойкости данного иона.

2. Найти заряды комплексных частиц и координационное число центрального атома и указать среди них катионы, анионы и неэлектролиты: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{PO}_4]$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$; $[\text{Cr}(\text{OH})_6]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Задание 25

1. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде между растворами хлорида железа (II) и гексацианоферрата (III) калия, назвать образующееся комплексное соединение и предложить его применение.

2. Хлорид Co (III) образует с аммиаком соединения следующего состава:



Действие нитрата серебра приводит к практически полному осаждению всего хлора из первого соединения и 1/3 хлора из второго соединения. Измерения электропроводности растворов этих соединений показывают, что первое распадается в растворе на 4 иона, а второе — на 2 иона. Написать координационное строение указанных комплексов, вычислить заряды центральных атомов и их координационные числа.

Задание 26

1. Составить формулы следующих комплексных соединений платины (II), координационное число которой равно четырем:



Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

2. Произойдет ли образование осадка иодида серебра, если к 1 л 0,01 М раствора $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$, содержащему избыточно 0,02 моля KCN, добавить 0,001 моля KJ? Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ составляет $2,8 \cdot 10^{-21}$, $\text{PР}_{\text{AgI}} = 1,1 \cdot 10^{-16}$.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Составители: *Джериппа Людмила Григорьевна*
Фомичев Анатолий Матвеевич

Редактор Л. Я. Чегодаева
Техн. редактор Н. М. Каленюк
Корректор Т. И. Щелокова
Компьютерная верстка О. А. Карасева

Подписано в печать 15.03.95 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать оперативная. Усл.печл. 1,63.
Усл.кр.-отт. 1,7. Уч.-издл. 1,8. Тираж 200 экз.
Заказ 144. Арт. С-52 мр/95.

Самарский государственный аэрокосмический
университет имени академика С. П. Королева.
443086 Самара, Московское шоссе, 34.

Издательство Самарского аэрокосмического университета.
443001, г. Самара, ул. Ульяновская, 18.