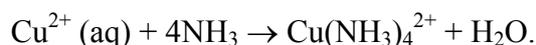


### Задача 39. Получение комплексной соли $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Безводный сульфат меди имеет белый цвет. При его растворении в воде образуется комплексный ион  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , или  $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^{2+}$ , или  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  и раствор приобретает небесно-голубую окраску. Вследствие эффекта Яна-Теллера шесть молекул воды неэквивалентны. Твердый кристаллогидрат сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , формулу которого можно записать, как  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , также окрашен в голубой цвет.

При добавлении раствора  $\text{NH}_3$  к раствору  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  голубая окраска раствора усиливается вследствие образования нового комплекса:



В растворах с концентрацией аммиака от 0.01 до 5 М преобладает комплекс  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . Более низкие концентрации аммиака благоприятствуют образованию комплексов с меньшим числом молекул  $\text{NH}_3$ , а именно:  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  и  $\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$ . При концентрациях  $\text{NH}_3$  больше 5 М образуется также  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ . В таких условиях преобладает комплекс  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

$$K_{\text{form}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}][\text{NH}_3]^4}$$

Константа устойчивости комплекса  $K_{\text{form}}$  имеет большое значение, в силу чего равновесие смещено вправо. В то же время, константа нестойкости,  $K_{\text{inst}} = 1 / K_{\text{form}}$ , мала, т.е. комплекс  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  устойчив.

Равновесие устанавливается быстро, т.е. комплекс  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  лабильный. Если равновесие устанавливается медленно, комплексы называют инертными.

Благодаря лабильности комплекса  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  молекулы  $\text{NH}_3$ , связанные с центральным ионом  $\text{Cu}^{2+}$ , постоянно и с высокой скоростью обмениваются с молекулами  $\text{NH}_3$ , не связанными в комплекс, и молекулами растворителя (воды).

#### Экспериментальная часть

1. 6.25 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в смеси 10 см<sup>3</sup> концентрированного раствора  $\text{NH}_3$  и 6 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Образуется раствор, интенсивная синяя окраска которого обусловлена образованием комплекса  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

2. Комплексная соль  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в водно-этанольной смеси растворима меньше, чем в воде (объясните, почему). При добавлении 10 см<sup>3</sup> этанола к водному раствору и охлаждении выпадает осадок. Каким процессом –

эндотермическим или экзотермическим – является растворение комплексной соли в водно-этанольной смеси?

3. Осадок отфильтровывают под вакуумом и промывают последовательно: (а) смесью равных объемов этанола и концентрированного раствора аммиака, (б) чистым этанолом и (в) эфиром.

4. Полученные таким путем кристаллы помещают в эксикатор. Если в качестве осушителя применяют вещество, способное реагировать с  $\text{NH}_3$ , например  $\text{CaCl}_2$ , то оно будет связывать газообразный аммиак и комплекс будет разлагаться в соответствии со стремлением системы к установлению равновесия твердая фаза-газ. Следует использовать осушитель, не реагирующий с  $\text{NH}_3$ , такой, как  $\text{CaO}$ .

5. Связывание  $\text{Cu(II)}$  с  $\text{NH}_3$  можно продемонстрировать следующим образом: 0.3 г исходного вещества  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в  $10 \text{ см}^3$  воды, добавляют несколько капель 2 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и наблюдают образование голубого осадка  $\text{CuCO}_3$ . Напротив, при добавлении 2 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  к раствору  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  осадок не образуется, поскольку  $\text{Cu(II)}$  связана в комплекс  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . При каких условиях можно было бы осадить  $\text{CuCO}_3$  из раствора комплексной соли  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ?



Сдвинуть равновесие вправо может удаление  $\text{NH}_3$ :

- (а) нагреванием,
- (б) добавлением  $\text{CaCl}_2$ ,
- (в) добавлением  $\text{HCl}$ .

Выберите правильный(-е) ответ(-ы).

Почему комплексная соль лучше растворима в воде, чем в эфире?