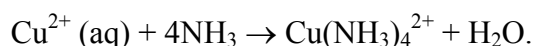


Задача 39. Получение комплексной соли $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

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 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 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 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_{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 NH_3 , связанные с центральным ионом Cu^{2+} , постоянно и с высокой скоростью обмениваются с молекулами 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 см³ концентрированного раствора NH_3 и 6 см³ 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 см³ 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 NH_3 , например 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 NH_3 , такой, как CaO .

5. Связывание Cu(II) с NH_3 можно продемонстрировать следующим образом: 0.3 г исходного вещества $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 10 см^3 воды, добавляют несколько капель 2 М раствора Na_2CO_3 и наблюдают образование голубого осадка CuCO_3 . Напротив, при добавлении 2 М раствора Na_2CO_3 к раствору $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осадок не образуется, поскольку Cu(II) связана в комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. При каких условиях можно было бы осадить 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 NH_3 :

- (а) нагреванием,
- (б) добавлением CaCl_2 ,
- (в) добавлением HCl .

Выберите правильный(-е) ответ(-ы).

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