

## VII. SOLE PODWÓJNE I KOMPLEKSOWE

### 1. SOLE PODWÓJNE I METODY ICH OTRZYMYWANIA

Solami podwójnymi nazywamy związki chemiczne zbudowane

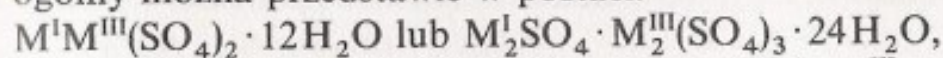
a) z anionów jednego kwasu i kationów dwóch metali;

b) z anionów dwóch kwasów i kationów jednego metalu;

c) z anionów dwóch kwasów i kationów dwóch metali. Zamiast jonów metali o ładunku jednododatnim, w skład soli podwójnych może wchodzić jon amonowy.

W roztworach wodnych sole podwójne dysocjują na jony proste, z których są zbudowane. Właściwości fizyczne i chemiczne soli podwójnych są uzależnione od właściwości jonów prostych.

Do soli podwójnych należą między innymi aluny, których wzór ogólny można przedstawić w postaci:



gdzie:  $M^I$  — kationy:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ;  $M^{III}$  — kationy:  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ .

Przykładami alunów są:

siarczan(VI) amonu i chromu(III) —  $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  
zwany alunem chromowo-amonowym

siarczan(VI) amonu i żelaza(III) —  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  
zwany alunem chromowo-amonowym

siarczan(VI) amonu i żelaza(III) —  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  
zwany alunem żelazowo-amonowym

Wszystkie aluny są izomorficzne, tzn. tworzą kryształy o takiej samej postaci podwójnych piramid.

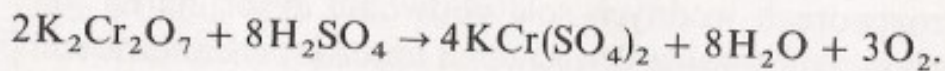
Solą podwójną jest również siarczan(VI) amonu i żelaza(II)

—  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , zwany solą Mohra, który ze względu na swą trwałość na powietrzu znajduje zastosowanie jako sól żelaza(II), a także chloran(I) chlorek wapnia  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  noszący nazwę chlorku bielącego lub wapna chlorowanego, ortofosforan(V) amonu i magnezu  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  i inne.

Znane są również sole podwójne występujące w przyrodzie (minerały), jak chlorek magnezu i potasu  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*karnalit*), węglan magnezu i wapnia  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  (*dolomit*),  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (*kainit*), który jest solą podwójną w całym tego słowa znaczeniu, gdyż kryształy jego zbudowane są z dwu różnych soli: chlorku potasu i siarczanu(VI) magnezu. Ten ostatni związek jest przykładem soli dysocjującej w roztworze wodnym na aniony dwóch kwasów i kationy dwóch metali.

Najprostszym sposobem otrzymywania soli podwójnych jest wykrystalizowanie z możliwie stężonej mieszaniny obydwu soli w stosunku równomolowym.

Mieszając roztwory zawierające taką samą liczbę moli siarczanu(VI) potasu i siarczanu(VI) glinu możemy po odprowadzeniu wody otrzymać ałun glinowo-potasowy. Ałun chromowo-potasowy można otrzymać przez redukcję dwuchromianu(VI) potasu w obecności kwasu siarkowego(VI):



Reduktorem może być wiele substancji, np. kwas szczawiowy, alkohol etylowy, dwutlenek siarki.

## 2. SOLE KOMPLEKSOWE I METODY ICH OTRZYMYWANIA

Solami kompleksowymi nazywamy związki chemiczne, których cząsteczki w roztworach wodnych dysocjują na jony kompleksowe i jony proste.

Jony kompleksowe są zbudowane z **atomu centralnego**, zwanego też jodem centralnym, i **ligandów**, którymi mogą być jony (np.  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $OH^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  i inne) oraz cząsteczki obojętne o wyraźnie zaznaczonym charakterze dipolowym (np.  $H_2O$ ,  $NH_3$ ).

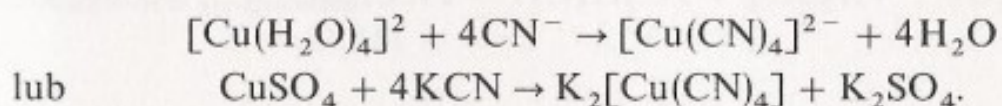
Ładunek jonu kompleksowego jest sumą algebraiczną ładunków jonu centralnego i przyłączonych ligandów. Maksymalna liczba ligan-

dów, którą może przykoordynować jon centralny, nazywa się **liczbą koordynacyjną**.

Związki kompleksowe o charakterze soli powstają najczęściej w roztworach. Ich trwałość jest uzależniona od wielu czynników, tj. charakteru jonu centralnego, ligandu, środowiska, pH, temperatury, rozpuszczalnika i in.

Wydzielenie soli kompleksowych z ich roztworów jest w wielu przypadkach możliwe, jednakże wymaga zachowania ostrożności, gdyż mogą się one rozkładać. Najprostszym jodem kompleksowym jest jon amonowy  $NH_4^+$ , który można uważać za jon wodorowy kompleksowany cząsteczką amoniaku  $NH_3$ .

Tak pospolite sole uwodnione (**hydraty**) są w wielu przypadkach związkami kompleksowymi, w których ligandami są cząsteczki wody. Na przykład siarczan(VI) miedzi(II) bezwodny  $CuSO_4$  jest bezbarwny, natomiast roztwory wodne soli miedzi(II) są niebieskie. Dzieje się tak dlatego, że w roztworach wodnych jon miedzi(II) jest związany z czterema ligandami — cząsteczkami wody tworząc jon tetraakwamiedzi(II)  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  barwy niebieskiej. Jeżeli zamiast wody jon taki będzie zawierał inne ligandy, np. cząsteczki  $NH_3$  powstanie jon tetraaminamiedzi(II)  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ , barwy ciemnognatowej. W obydwu tych przypadkach ligandami były cząsteczki obojętne, wobec czego ładunek jonu kompleksowego pozostawał taki sam, jak ładunek kationu metalu stanowiącego jon centralny. Jeżeli ligandami będą inne jony, np. jony  $CN^-$  (cyjankowe) pochodzące z dysocjacji, np. cyjanku potasu, wówczas ładunek jonu ulegnie zmianie. Reakcję kompleksowania w tym przypadku należy napisać następująco:



Analogicznym reakcjom ulegają również i jony innych metali.

Wiele związków kompleksowych znajduje zastosowanie w chemii analitycznej, zarówno do identyfikacji pierwiastków jak ich oznaczania ilościowego czy rozdzielania. Związki kompleksowe rozpuszczają się inaczej w rozpuszczalnikach organicznych niż w wodzie, co jest wykorzystywane do wydzielania ich z roztworów wodnych przez wytrącanie (krystalizację) lub ekstrakcję; stanowi to zasadę metod otrzymywania tych substancji.