

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

**«МИРЭА – Российский технологический университет»**

**РТУ МИРЭА**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**ПО ВЫПОЛНЕНИЮ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ**

**по дисциплине «Химия координационных соединений»**

**НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ**

**18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики»**

**СПЕЦИАЛЬНОСТЬ**

**"Химическая технология редких и редкоземельных металлов"**

**КВАЛИФИКАЦИЯ ВЫПУСКНИКА**

**СПЕЦИАЛИСТ**

**Москва 2023**

# ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие содержит методические указания к лабораторным работам по курсу «Химия координационных соединений». Всего студентам предстоит выполнить четыре лабораторные работы, которые призваны на практике освоить методы синтеза и идентификации различных классов соединений: катионные комплексы, анионные комплексы, внутрикомплексные соединения, двойные комплексные соли.

В пособии содержится необходимый для понимания лабораторных работ теоретический материал, а также приложения, в которых приведены таблицы, полезные ссылки. Кроме того, в пособии содержатся вопросы и задания, которые необходимо выполнить для успешной защиты выполненной лабораторной работы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Существуют громадное количество координационных соединений, однако информацию о них можно выстроить в стройную систему только благодаря классификации по различным признакам.

В основу классификации по составу и строению координационной сферы следует положить природу центрального атома и лигандов, а также характер связи между ними. Именно указанные факторы, в первую очередь, определяют свойства соединений.

Исходя из этого положения, следует выделить следующие группы координационных соединений:

* одноядерные соединения с положительной степенью окисления центрального атома, обычно типичной для соединений этого атома- комплексообразователя:

*ацидокомплексы*, т.е. лигандами являются кислотные остатки;

*гидроксокомплексы*;

*соединения с нейтральными лигандами*, как-то: аммиак, алифатические и ароматические амины, вода, диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил и пр. растворители, фосфины, N- оксиды, P-оксиды;

* полиядерные соединения, содержащие два или более центральных атома, связанные между собой мостиковыми лигандами;
* циклические соединения, в которых центральный атом и лиганд образуют цикл, называемый металлоциклом:

*хелаты* – это соединения, в которых металл соединен с донорными атомами лиганда, образуя положительно заряженное циклическое соединение;

*внутрикомплексные соединения* – нейтральные;

*макроциклические соединения,* в которых лигандом является макроцикл, например, краун-эфир;

*полимакроциклические соединения,* в которых лигандом выступает полимакроцикл, например, криптанд;

* кластеры – соединения со связями металл-металл во внутренней координационной сфере;
* π-комплексы, т.е. соединения, в которых лигандами являются алкены, алкины, ароматические молекулы;
* соединения с нулевой или отрицательной степенью окисления центрального атома:

*карбонилы*, самая многочисленная группа соединений (лиганд – молекула СО);

соединения, в которых *лигандами являются молекулы H2, N2, O2*; Соединения – представители первых трех групп, или координационные соединения первого поколения, называют вернеровскими комплексами, т.к. они были исследованы А. Вернером и его современниками.

**Ацидокомплексы** – общее название галогенидных и псевдогалогенидных1, нитритных, нитратных, ацетатных, оксалатных и других комплексов, в которых лигандами служат анионы неорганических и органических кислот. Например, H[Au3+Cl4], K4[Fe2+(CN)6], K3[Cr3+(ox)3]. Они образуются обычно в водных или неводных растворах при взаимодействии ионов металла с избытком кислотного остатка – вот откуда происходит название этих комплексов. Среди соединений указанного типа галогенидные комплексы – наиболее распространенные, а среди галогенидных самыми распространенными являются хлорокомплексы. Устойчивость комплексов с малополярной связью металл – галоген возрастает от фторидных к иодидным. В том же ряду возрастают восстановительные свойства аниона, а потому на реакцию комплексообразования могут накладываться окислительно-восстановительные процессы. Так, Fe(III) образует в водных растворах ионы [FeF6]3- , [FeCl4]-, а в присутствии иодид-ионов

восстанавливается до Fe(II).

Следует подчеркнуть, что благодаря малому размеру фторид-иона он способен образовывать комплексы с большими координационными числами, например, [FeF6]3-, [SiF6]2-, [ZrF7]3-, [TaF8]3-.

Синтезированы многочисленные координационные соединения и с

другими кислотными остатками, в частности, SO 2- , SO 2-, C O 2-, CO 2-, NO -, NO -

3 4 2 4 3 3 2

. При этом лиганды могут быть и моно-и бидентатными.

**Гидроксокомплексы** содержат в качестве лиганда гидроксо-группу (или гидроксильную группу) ОН-. Образуются при растворении амфотерных гидроксидов в водных растворах гидроксидов щелочных металлов, в процессе протолиза аквакомплексов, а также в водно-органических средах.

1 К псевдогалогенидным ионам относят ионы CN-, N3-, NCO-, CNO-, SCN-, SeCN-. Они являются кислотными остатками псевдогалогеноводородных кислот. Наиболее часто ведут себя как мостиковые лиганды.

В табл. 1 даны примеры состава распространенных гидроксокомплексов различных металлов.

Таблица 1 – Примеры состава гидроксокомплексов различных металлов.

|  |  |
| --- | --- |
| Металл | Комплексы |
| Be(II) | [Be(OH)3]-, [Be(OH)4]2-, [Be3(OH)3]3+, [Be6(OH)8]4+ |
| Al(III) | [Al(OH)4]-, [Al2(OH)2]4+, [Al3(OH)4]5+ |
| Y(III) | [Y(OH)4]-, [Y2(OH)2]4+, [Y5(OH)9]6+ |
| Zr(IV) | [Zr(OH)5]-, [Zr3(OH)4]8+, [Zr3(OH)5]7+, [Zr4(OH)8]8+ |
| Fe(III). Cr(III) | [M(OH)4]-, [M2(OH)2]4+, [M3(OH)4]5+ |
| Au(III) | [Au(OH)4]-, [Au(OH)4]-, |

Обращает на себя внимание тот факт, что гидроксокомплексы характеризуются склонностью к образованию полиядерных соединений, причем состав их зависит от рН и концентрации металла.

Среди **соединений с нейтральными лигандами** стоит особо выделить группы аквакомплексов и амминокомлексов (аммиакатов). Как правило, здесь мы имеем дело не столько с однороднолигандными, сколько с разнолигандыми комплексами, последних выделено существенно больше.

К **аквакомплексам** относятся ионы или молекулы с одной или несколькими молекулами воды в качестве лигандов. Это могут быть катионные комплексы ([Co(H2O)6]Cl2), анионные комплексы (K[Cr(H2O)2(OH)4]), комплексы

– неэлектролиты ([PtCl4(H2O)2]). Молекулы воды связаны с центральным атомом через атом кислорода.

В табл. 2 даны примеры состава распространенных комплексов металлов с лигандами, содержащими донорный атом N, O, S, P, As.

Таблица 2 – Примеры состава комплексов различных металлов с нейтральными лигандами.

|  |  |
| --- | --- |
| Лиганды | Соединения |
| Аммиак | [M(NH3)6]Xn: M(III) – Co, Cr, Rh, n =3; M(II) – Ni, Cu, Zn,  n = 2; X – однозарядный ион. |
| Амины | [PtL6]X4, [PtL4]X2: L – алифатические и  гетероциклические амины, гидроксиламин и т.п. |
| Вода и другие растворители | [MLx]n+ (L – вода, dmso, dmf, нитрилы, спирты, кетоны), = x = 4…12. |
| Фосфины | (PH4As)[Ni(PPh3)I3], [CoCl2((PPh3)2] |

Существует мнение, что в отдельную группу можно выделить координационные соединения так называемых «элементов жизни», микроэлементов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Na, K, Ca, Mg, РЗЭ) с биолигандами, причем классификационным признаком должны служить либо их существование в биологических объектах, либо использование в качестве лекарственных препаратов.

Состав строение и свойства **полиядерных координационных соединений** зависят от природы мостиковых лигандов и, в частности, от природы мостиковых атомов. Функции мостиковых лигандов выполняют группы –OH- (гидроксо), –NH2 (имино), –O– (оксо), –O–O– (пероксо), –H– (гидрид).

Рассмотрим подробно полиядерные соединения с мостиковыми атомами кислорода. Валентная оболочка иона кислорода О2- состоит из четырех пар электронов. Следовательно, потенциально он может образовывать четыре донорно-акцепторные связи со свободными орбиталями четырех атомов металла, что соответствует максимально возможному координационному числу кислорода

– четыре. Тетраэдрическое окружение кислорода энергетически выгодно и реализуется во многих кристаллических оксидах металлов. На самом деле кислород проявляет и меньшие координационные числа.

При одной мостиковой группе связь М–М может быть линейной (плоской) или изогнутой, при двух чаще всего реализуется устойчивый плоский квадрат.

Высоковалентные металлы нередко образуют так называемые «ильные» соединения: М=О2+ (например, титанил, цирконил), О=М=О2+ (уранил, осмил). В них металл связан с одним или двумя атомами кислорода двойной связью.

Синтезированы и находят практическое применение координационные соединения с мостиковыми атомами азота и серы. Например, мостиковый азот входит в состав комплексов в виде азида (N–N≡N)- или иминогруппы.

Разнообразные координационные возможности имеет ион тиоцианата (S– C≡N)-, определяемые его свойствами, условиями синтеза, общим составом комплексов.

Общим признаком **циклических соединений** является образование металлоциклов. В зависимости от способа координации лигандов и заряда комплекса различают хелаты, внутрикомплексные соединения и макроциклические соединения.

**Хелаты** (от греч. *chele* – клешня) (клешневидные соединения, хелатные соединения, внутрикомплексные соединения) – координационные соединения, в которых центральный атом (или ион) связан одновременно с двумя или более донорными атомами лиганда, в результате чего замыкается один или несколько гетероциклов. Лиганды, образующие хелатные циклы, называются хелатирующими (хелатообразующими) реагентами. Они должны быть, по крайней мере, бидентатными. Замыкание хелатного цикла такими лигандами называется хелатированием или хелатообразованием. Наиболее обширный и важный класс хелатов – это хелатные комплексы металлов, или металлохелаты. Хелатирующие реагенты содержат два основных типа электронодонорных центров:

1. группы, содержащие подвижный протон, например, –COOH, –ОН, – SO3H, при их координации к центральному иону возможно замещение протона;
2. нейтральные электронодонорные группы, например, R2CO, R3PO, R3N. Важно заметить, что хелаты значительно устойчивее, чем близкие по природе комплексы, образованные монодентатными лигандами. Это явление

называют *хелатным эффектом*.

Xелаты, в которых при замыкании хелатного цикла лиганд использует протон-содержащую и нейтральную электронодонорные группы и формально связан с центральным атомом ковалентной и донорно-акцепторной связью, называются **внутрикомплексными соединениями**. Типичным примером таких соединений являются ацетилацетонаты.2

Подобные соединения, как правило, хорошо экстрагируются из водных растворов органическими растворителями и потому применяются для разделения близких по свойствам металлов.

Тридентатный лиганд, например, триаминопропан, может занимать во внутренней сфере три или два координационных места или даже координироваться монодентатно. Аналогично тетра-, пента- и гексадентатные лиганды в зависимости от условий проявляют разную дентатность. Например, гексадентатный лиганд ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) по отношению к иону Ca2+ является тетрадентатным.

2 Ацетилацетон – органическое соединение класса кетонов, химическая формула CH3COCH2COCH3

В общем виде константа образования циклического комплекса MAA (M – металл; AA – бидентатный лиганд) намного больше, чем константа образования MA2' (A' – монодентатный лиганд, близкий по характеру к лиганду AA). Хелатный эффект оценивают по разности между логарифмами констант устойчивости MAA и MA2'.

Наряду с общими факторами, определяющими устойчивость координационных соединений, такими, как природа центрального иона и координированных донорных атомов лиганда, в случае хелатов важную роль играют число атомов в образующемся цикле и наличие кратных связей в мостике между донорными атомами хелатного лиганда. Наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы. К такому выводу пришел Л.А. Чугаев в 1906 г. и сформулировал правило циклов. Его следует считать и открывателем хелатного эффекта, который позднее, в 1940-х – 1950-х годах подробно исследовал Г. Шварценбах. В то же время есть примеры высокой устойчивости четырехчленных циклов (дитиокарбаминатные комплексы тяжелых металлов). Для пероксидных комплексов, в частности, вольфрама, известны устойчивые трехчленные циклы, когда пероксид-анион занимает два координационных места в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды. Так что нельзя сбрасывать со счетов и такой фактор, как природа донорного атома и конформация лиганда и комплекса в целом.

Диметилглиоксим (2,3-бутандиондиоксим, [HON=C(CH3)), – это бесцветные кристаллы молярная масса 116.12, температура плавления 238° С, плохо растворим в воде, хорошо растворим в этаноле и диэтиловом эфире. Образует устойчивые внутрикомплексные соединения с переходными металлами, например, с Ni(II). Диметилглиоксим – реагент для обнаружения, спектрофотометрического, гравитационного, экстракционно-фотометрического определения ионов Ni(II) и Pd(II). Наиболее часто используется для спектрофотометрического определения ионов Ni(II) в присутствии окислителей в щелочной среде. Важно подчеркнуть, что диметилглиоксим позволяет определять содержание ионов в присутствии ионов других платиновых металлов, в частности, родия, иридия.

Во многом благодаря наличию хелатного цикла хелаты обладают уникальными физическими, химическими и биологическими свойствами. Они широко применяются в аналитической химии для определения металлов. Наночастицы, покрытые хелатообразующими соединениями,

способны образовывать хелатные комплексы с гадолинием, что позволяет использовать их в качестве контрастирующего агента в ядерно-магнитной томографии. Ацетилацетонаты вследствие их летучести применяют для разделения и очистки металлов и нанесения металлических покрытий. Большую роль хелаты играют в процессах жизнедеятельности: хелатами являются гемоглобин, хлорофилл, витамин B12.

**Макроциклические соединения** – это координационные соединения с макроциклическими молекулами, которые содержат не менее девяти атомов в цикле, причем не менее трех из них – гетероатомы. В качестве последних выступают атомы кислорода, азота и серы, реже – фосфора, мышьяка, кремния. Природа атомов доноров играет громадную роль в комплексообразовании, хотя избирательность взаимодействия в немалой степени связана с наличием циклов, полостей в молекулах этих соединений.

Краун-эфиры относятся к числу самых доступных макроциклических лигандов. Они представляют собой простые циклические эфиры, в которых донорные атомы (кислорода) связаны между собой метиленовыми фрагментами. Хорошо известно, что начало исследования в области синтеза краун-эфиров легли в основу «контейнерной» химии, или химии «гость – хозяин». Комплексы подобного типа чрезвычайно устойчивы: они стабилизированы макроциклическим эффектом, который обусловлен не только хелатированием

«гостя» многочисленными центрами связывания «хозяина», но и конформацией молекулы. Макроциклический эффект был впервые обнаружен в 1970 г. при изучении комплексов меди(II).

Устойчивость этих соединений определяется четырьмя хелатирующими атомами азота. Однако устойчивость комплекса с макроциклом примерно в 104 раз устойчивее комплекса с макроциклическим аналогом за счет макроциклического эффекта.

К макроциклическим лигандам относят также каликс[n]арены (calixarene)

– греч. *ϰάλυξ* – чаша, кубок, *арен* – указывает на наличие в соединениях ароматических фрагментов, *n* в квадратных скобках указывает на размер макроцикла (количество ароматических колец. В составе классических каликсаренов присутствует верхний, центральный кольцевой и нижний ободы, образованные, соответственно заместителями в *пара*-положении.

Важной особенностью координационных соединений является **изомерия**, причем наиболее распространенными являются геометрическая изомерия и оптическая. Энантиомерия – явление существования энантиомеров (оптических

антиподов), соединений, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение. Энантиомеры существуют не только для истинно асимметричных молекул (т.е. молекул, лишенных любых элементов симметрии), но и в случае хиральных молекул. Что же такое хиральность и чем она отличается от асимметрии?

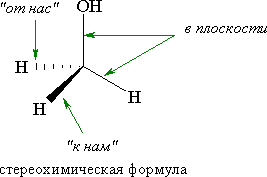
*Элементы симметрии.* Молекула симметрична, если при перестановке в ней местами атомов или атомных групп не происходит никаких изменений ее структуры. Перестанавливаемые части молекулы по симметрии эквивалентны, они неразличимы, хотя и не идентичны. Их перестановка возможна с помощью операций симметрии, которые, в свою очередь, могут быть проведены с элементами симметрии. На основе свойств симметрии становится возможной четкая классификация стереоизомеров.

Элементы симметрии представляют собой геометрические места в структуре молекулы, относительно которых осуществляются операции симметрии – вращение, отражение, инверсия и вращение с отражением.

Элементы симметрии делятся на два вида. Элементы симметрии 1 рода – оси симметрии (оси вращения, символ «Сn»).

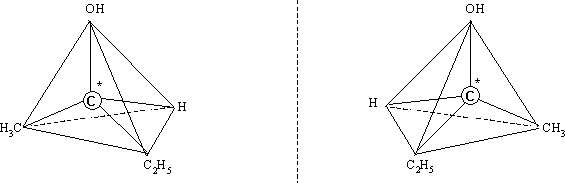
Элементы симметрии 2 рода – плоскости симметрии (зеркальные плоскости, символ «σ»), центры симметрии (центры инверсии, символ «i»), оси зеркального отражения (символ «Sn»).

*Хиральность*. Атом углерода в *sp3*-гибридизированном состоянии имеет тетраэдрическую конфигурацию, т. е. располагается в центре воображаемого тетраэдра, а четыре его заместителя находятся в вершинах тетраэдра. Тетраэдрическая конфигурация на плоскости изображается с помощью стереохимических формул.



Любой предмет, имеющий плоскость, центр или зеркально-поворотную ось симметрии можно совместить с его зеркальным отображением. Т.е. такие молекулы будут ахиральны, т.е. лишенные хиральности. Если молекулы не имеют элементов симметрии или имеют только поворотные оси симметрии, то их нельзя совместить с их зеркальным отображением, следовательно, они являются хиральными. При этом асимметричные молекулы – те, что лишены любых элементов симметрии.

Если при *sp3*-гибридизованном атоме углерода все четыре заместителя разные, как в молекуле бутанола-2, то такая молекула уже не имеет элементов симметрии II рода. Это обстоятельство рождает новое явление – хиральность:



*Хиральность* (рукоподобие, от греч. *cheir* – рука) заключается в парности существования молекул, являющихся друг по отношению к другу предметом и несовместимым с ним его зеркальным отображением. Это явление характерно и для некоторых материальных объектов, например, левая и правая рука, право- и левозакрученная спирали (винты, болты с левой и правой нарезкой), модификации

кристаллов и т. д. Общим критерием, присущим всем хиральным объектам, является отсутствие элементов симметрии II рода.

Различают следующие типы хиральности – центр (точечная хиральность), ось (аксиальная хиральность), плоскость (планарная хиральность) и спиральность (топологическая хиральность). Частным случаем хирального центра является асимметричный атом углерода – *sp3*-гибридизованный атом углерода, у которого все четыре заместителя различные. Очевидно, что у гетерофункциональных соединений резко возрастает возможность образования такого хирального центра и существования таких молекул в виде правых и левых (зеркальных) пространственных изомеров.

*Рацематы*. Хиральное вещество не обязательно обладает оптической активностью. Если в ходе реакции с равной вероятностью (и в равных количествах) образуются оба энантиомера, их активность взаимно компенсируется и вращение плоскости поляризации света не наблюдается. Такая смесь называется *рацематом* или *рацемической смесью*.

Рацематы существуют в виде молекулярных соединений (истинные рацематы) и рацемических смесей кристаллических энантиомеров (конгломерата, т. е. простой смеси кристаллов право- и левовращающего антиподов) или смешанных кристаллов, образованных обоими энантиомерами. Физико-химические свойства (т. пл., плотность, растворимость, ИК спектры и др.) истинных рацематов отличны от свойств как индивидуальных энантиомеров, так и смесей энантиомеров. Образование истинных рацематов обусловлено водородными связями, индукционным или дисперсионным взаимодействием.

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Первые попытки количественно объяснить такие характеристики координационных соединений, как координационное число, геометрию вокруг центрального атома и даже энергию образования, были предприняты в 30-е гг. ХХ в. на основе чисто электростатических представлений. В этих моделях рассматривалось исключительно кулоновское взаимодействие между центральным атомом определенного радиуса, который несет положительный заряд, и лигандами, которые также характеризуются определенными размерами, зарядом и/или дипольным моментом. В рамках этой модели качественно понятно, почему, например, возможными галогенидными комплексами для Cu(I)

оказывается линейный [CuCl2]-, для Cu(II) – тетраэдрический [CuCl4]2-, a для Cu(III) во фторидном окружении становится возможной реализация октаэдрического [CuF6]3-. Рост координационного числа вызван ростом положительного заряда центрального иона. Аналогично можно объяснить существование [AlF6]3- и [AlCl4]- как высшего фторидного и хлоридного комплекса Al(III), соответственно. С помощью этой модели были рассчитаны даже энергии связей в некоторых сравнительно простых комплексах, таких,как [Zn(NH3)4]2+ и [Co(NH3)6]3+. Расчеты дали величину энергии связи Zn–N 86 ккал/моль, а Co–N – 117 ккал/моль, что сопоставимо с экспериментальными данными (89 и 134 ккал/моль? соответственно). Определение констант устойчивости фторидных комплексов большого числа элементов также показывает, что величины lgK линейно зависят от плотности заряда на ионе металла, что говорит о том, что связь во фторидных комплексах действительно ионная. Тем не менее, возникают вопросы, на которые простейший электростатический подход не в состоянии дать удовлетворительные ответы. Почему тетраэдр [CuCl4]2- сильно искажен? Почему Cu(III) образует октаэдрический парамагнитный анион [CuF6]3-, a Ag(III), для которого можно ожидать – *a priori* – бóльшего радиуса квадратный диамагнитный [AgF4]-? Почему вообще существуют квадратные комплексы? Почему комплексы металлов второго и третьего переходного рядов (4d- и 5d-элементы) часто устойчивее, чем комплексы первого переходного ряда (3d-элементы), хотя первые обладают большими размерами и электростатическое притяжение лиганда должно быть слабее? Почему комплексы Co(III) намного устойчивее комплексов Fe(III), несмотря на одинаковый заряд и близкие ионные радиусы?

Достаточно успешной попыткой ответить на эти вопросы оказалась теория кристаллического поля, в которой важное значение придается степени и порядку заполнения d-оболочки электронами, в зависимости от типа расщепления d- орбиталей в электростатическом поле, создаваемом лигандами – носителями отрицательного заряда, образующими вокруг центрального атома электростатическое поле разной симметрии. Эта теория была первоначально предложена в 1929 г. и использовалась для объяснения спектральных и магнитных свойств ионов переходных металлов в кристаллах солей (отсюда её название), а с начала 1950-х гг. (работы Оргела) была плодотворно применена для объяснения устойчивости координационных соединений.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Мы приступаем к выполнению лабораторных работ и понимаем, что все эксперименты выполняются в химической посуде.

Большая часть химической посуды изготавливается из стекла. Прозрачность ее позволяет экспериментатору следить за ходом химической реакции. Стекло хорошо переносит нагрузку на сжатие, хуже – на изгиб, но плохо сопротивляется ударным воздействиям.

Самое термостойкое стекло кварцевое, оно состоит из диоксида кремния: коэффициент его линейного расширения в интервале температур от 0 до 1000° С составляет всего 6·10-7. Поэтому раскаленное кварцевое стекло не трескается даже, если его погрузить в холодную воду. Температура размягчения кварцевого стела – 1250° С. Кварцевое стекло устойчиво в среде всех кислот, за исключением HF и H3PO4; на него не действуют при нагревании до 1200° С хлор и хлористый водород, до 250° С – сухой фтор. Нейтральные водные растворы NaF и H2[SiF6] разрушают кварцевое стекло при нагревании, оно *абсолютно непригодно для работы с водными растворами и расплавами гидроксидов щелочных металлов*.

При высокой температуре кварц ведет себя как сильная кислота и потому взаимодействует и основаниями, и с оксидами металлов.

Стекло марки «пирекс» является боросиликатным с содержанием не менее 80% SiO2, 12–13% B2O3, 3–4% Na2O, 1–2% Al2O3. Температура размягчения этого стекла до динамической вязкости 1011 пуаз составляет 580–590° С, хотя пригодно для работы до температуры 800° С. Если кварцевое стекло характеризуется значительной газопроницаемостью, стекло «пирекс» непроницаемо для водорода, кислорода, гелия, азота. Оно разрушается под действием фтороводородной и нагретой фосфорной кислот, водных растворов (даже 5%-ных) щелочей NaOH и KOH, щелочных расплавов.

Самая дешевая и доступная для выполнения несложных химических экспериментов посуда из лабораторного стекла различных марок, содержащая, %: SiO2 – до 72; B2O3 – не более 8, от 5 до 14 – Na2O, от 2 до 10 CaO, 2.5–3 Al2O3.

При воздействии воды и водных растворов солей на стекло в результате растворения и гидролиза силикатов щелочных металлов на поверхности стекла образуется защитная пленка из SiO2. Эта пленка устойчива в нейтральных и кислых растворах (кроме HF), но в щелочных разрушается вследствие протекания следующих реакций:

SiO2 + 4KOH = K4SiO4 + 2H2O

H4SiO4 + 4KOH = K4SiO4 + 4H2O.

Повысить устойчивость пленки можно путем обработки внутренней поверхности стеклянного изделия разбавленной серной или хлороводородной кислотами с последующей выдержкой в этой среде в течение 10 – 20 ч.

Со стеклянной посудой надо обращаться бережно и аккуратно, не допускать образования царапин, не использовать для нагревания песчаные бани.

В качестве материала для изготовления посуды нередко используется керамика.

Керамика (от греч. *keramos* – глина) – это неметаллические материалы и изделия, получаемые спеканием глин и порошков соединений металлов. В зависимости от химического состава различают оксидную (наиболее распространена), карбидную, нитридную и другие виды керамики. В учебных лабораториях чаще всего приходится иметь дело с изделиями из оксидной алюмосиликатной керамики (фарфор), оксида алюминия (корунд).

Фарфор – белый керамический материал, просвечивающий в тонком слое и обладающий характерным звучанием при ударе. В состав фарфора входит 75% SiO2, 19–21% Al2O3, 3–4% К2O. Он отличается водо– и газонепроницаемостью, а также механической прочностью.

Глазурованный фарфор3 менее термостоек, чем неглазурованный, для которого термостойкость составляет 1400–1500° С. Стекловидный слой с особым блеском (глазурь) защищает посуду от пыли, влажности и химических веществ.

Фарфор химически стоек к действию кислот, исключая HF и H3PO4. Хлороводород разрушает фарфор при 800° С, а выше 1200° С – он разрушается от воздействия хлора.

Фарфор служит для изготовления тиглей, лодочек, чашек, ступок, шпателей, стаканов и т.д.

Корунд – прозрачный твердый огнеупорный материал с температурой плавления 2044° С. Твердость по шкале Мооса равна 9. Он состоит из Al2O3 с примесью до 5% SiO2.

Корунд отличается очень высокой химической стойкостью: до температуры 1700° С не поддается воздействию газов (фтора – до 500° С). В то же время изделия из корунда непригодны для работы с фторсодержащими расплавами, расплавами гидроксидов, карбонатов, нитратов, гидросульфатов щелочных металлов, с которыми начинает взаимодействовать при 1000° С.

3 Слово «глазурь» обозначает стекловидное покрытие на поверхности изделия из керамики.

В лабораторной практике чаще всего приходится сталкиваться с тиглями из корунда.

В отдельных случаях используется металлическая посуда, в частности, посуда из платины. Особенностью металлической посуды является высокая теплопроводность, электропроводность, выдерживает резкие перепады температур.

Платиновые изделия не взаимодействуют при комнатной температуре с галогеноводородными кислотами, серной, фосфорной и азотной кислотами

Платину применяют не только для изготовления тиглей, лодочек, шпателей, чашек, но и электродов, термопар, электронагревателей в физико-химических приборах.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторные работы оформляются в специальных лабораторных тетрадях с пронумерованными страницами. Титульный лист тетради должен содержать фамилию, инициалы и номер группы студента, название предмета. До начала выполнения лабораторной работы необходимо в тетради составить краткое описание эксперимента. Описание должно содержать: название работы, дату ее выполнения, краткое изложение теории изучаемого процесса; схематичное изображение установки (электролизера), электрическую схему, электрохимические реакции, протекающие на электродах, с указанием стандартных электродных потенциалов, а также таблицы для внесения экспериментальных данных.

Экспериментальные и расчетные данные оформляют в виде таблиц, приведенных в тексте работ и в приложениях, и графических зависимостей. Обязательно приводятся примеры выполненных расчетов. В ходе проведения лабораторной работы в лабораторном журнале фиксируются визуальные наблюдения (газовыделение, изменение цвета растворов, выпадение осадков и т.п.).

Текст заканчивают обсуждением полученных результатов. При этом желательно проанализировать закономерности, выявленные при выполнении работы, сравнить полученные данные с литературными и попытаться дать объяснения наблюдаемым расхождениям.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ПОЛУЧЕНИЕ ДИХЛОРИДА ХЛОРОПЕНТАММИНКОБАЛЬТА(III)

[Co(NH3)5Cl]Cl2

Исходные реагенты: кристаллогидрат хлорида кобальта(II) CoCl2·6H2O, 25%-ный водный раствор аммиака, хлорид аммония, кислород воздуха и активированный уголь.

Синтез проводят по схеме (реакцию уравняйте):

[Co(H2O)6]Cl2 + NH3 + NH4Cl + H2O2↔ **[**Co(NH3)5Cl]Cl2 + H2O

Рассчитайте необходимое для синтеза количество соли кобальта.

# Выполнение работы.

Вариант 1. В коническую колбу емкостью 100 мл вносят рассчитанную навеску соли кобальта, хлорид аммония в расчет 2 г на 3 г CoCl2·6H2O и 10 мл воды. Смесь перемешивают стеклянной палочкой до возможно более полного растворения солей. К полученному раствору приливают концентрированный аммиак из расчета 10 мл на 3 г соли кобальта и 0.5 г измельченного в ступке активированного угля (в качестве катализатора реакции). Колбу закрывают пробкой со вставленными в нее двумя стеклянными трубками, одна из которых не достает до дна колбы 2-3 мм, другая, короткая, выходит из пробки в колбу на 1-2 см. С помощью резиновой трубки колбу (через короткую стеклянную трубку) присоединяют к водоструйному насосу и через раствор в течение 1.5–2 ч пропускают воздух (для этого также можно использовать наносы для аквариумов). Воздух следует пропускать с такой скоростью, чтобы можно было сосчитать проходящие через раствор пузырьки (для уменьшения уноса аммиака). В результате реакции окраска раствора становится желто-бурой.

Раствор отфильтровывают от активированного угля на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают небольшим количеством горячей воды, подкисленной хлористоводородной кислотой (1%-ной, чтобы растворить возможно выделившиеся кристаллы комплексного соединения). Фильтрат переливают в химический стакан и охлаждают в кристаллизаторе со льдом или снегом. Для осаждения комплекса к раствору (**под тягой!**) добавляют концентрированную хлороводородную кислоту в расчете 5 мл на 3 г взятой навески соли гексагидрата хлорида кобальта. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 10 мл спирта, сушат в сушильном шкафу при 70-800 С и периодически взвешивают до постоянной массы.

Вариант 2. Внесите в коническую колбу емкостью 100 мл 5 г гексагидрата нитрата кобальта(II), 7 г хлорида аммония и 7 мл воды. Растворите кристаллы реагентов в воде при слабом нагревании. Добавьте к реакционной смеси 25 мл концентрированного водного раствора аммиака, а затем по каплям, при непрерывном перемешивании, 7 мл концентрированного водного раствора пероксида водорода. Окисление кобальта(II) до кобальта(III) считается законченным, когда раствор приобретет пурпурно-красный цвет, а разложение пероксида водорода с выделением газообразного кислорода прекратится. После этого нейтрализуйте избыток аммиака путем добавления по каплям 35 мл концентрированной хлороводородной кислоты Раствор нагрейте до кипения, а затем охладите льдом. Выпавшие кристаллы отделите фильтрованием под вакуумом.

Рассчитывают выход продукта (в процентах), и теоретическое содержание (в % масс.) Co, N, H, Сl. Полученное вещество исследуют на растворимость. Остатки отдают преподавателю.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

ПОЛУЧЕНИЕ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТА НИКЕЛЯ(II) Ni(C4H7O2N2)2

Приготовьте термостойкий стакан емкостью 50 мл. Ацетат никеля Ni(CH3COO)2 в количестве 1 г внесите в стакан и растворите в 10 мл этилового спирта. К полученному раствору добавьте диметилглиоксим (HDMG) в стехиометрическом количестве, рассчитанном по уравнению реакции

(CH3COO)2Ni + 2HDMG = [Ni(DMG)2] + 2CH3COOH.

Реакционную смесь нагрейте на электроплитке до температуры порядка 800 С. Сразу выпадает ярко-красный осадок. Далее раствор помещают на водяную баню и еще нагревают в течение 30 мин. Затем раствор охлаждают на воздухе. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают на воздухе, а затем в эксикаторе до постоянной массы.

Полученный диметилглиоксим никеля представляет собой микроскопические кристаллы ярко красного цвета в виде иголочек.

Рассчитывают выход продукта (в процентах), и теоретическое содержание (в % масс.) Co, N, H, Сl. Полученное вещество исследуют на растворимость. Остатки отдают преподавателю.

Небольшое количество вещества помещают в пробирку и отдают преподавателю для выполнения его анализа методом рентгенофазового анализа.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

ПОЛУЧЕНИЕ ДИИОДОКУПРАТА(I) *БИС*-ЭТИЛЕНДИАМИНМЕДИ(II) [CuII(en)2][CuII2]

Работу проводят в две стадии:

1. синтез иодида меди(I) CuI;
2. получение раствора *бис*(этилендиамин)меди(II) [CuII(en)2]I2. Получение иодида меди(I).

Приготовьте три термостойких химических стакана емкостью по 100 мл. Внесите в первый стакан 10.00 г пентагидрата сульфата меди(II) и добавьте 20 мл воды, растворите кристаллы в воде при умеренном нагревании и затем охладите полученный раствор на воздухе. Во втором стакане приготовьте раствор иодида калия: 6.60 г соли и 10 мл воды. В третьем стакане приготовьте раствор тиосульфата натрия: 9.80 г соли и 20 мл воды.

К раствору сульфата меди(II) при интенсивном перемешивании прилейте сначала раствор иодида калия, а затем раствор тиосульфата натрия. Полученной суспензии дайте отстояться в течение 15 мин, после чего осадок иодида меди отделите от раствора вакуумным фильтрованием, промойте на фильтре водой и высушите при 45–50° С.

Получение раствора иодида *бис*(этилендиамин)меди(II).

Внесите в термостойкий стакан емкостью 100 мл 3.94 г карбоната бария, добавьте 5–10 мл концентрированного (30–50%-ного) водного раствора иодоводородной кислоты. В другом химическом стакане емикостью 100 мл приготовьте раствор, содержащий 5.00 г пентагидрата сульфата меди(II) и 20 мл воды, а затем добавьте к нему 4.00 г концентрированного (70–75%-ного) водного раствора этилендиамина. Полученный раствор небольшими порциями при интенсивном перемешивании внесите в стакан, содержащий раствор иодида бария. При этом наблюдается выделение белого осадка сульфата бария, а в растворе остаются иодид-ионы и катионы *бис*(этилендиамин)меди(II). Выделившийся осадок сульфата бария отделите от раствора вакуумным фильтрованием, осадок отбросьте, а раствор используйте для дальнейшего синтеза.

Получение [CuII(en)2][CuII2]

Внесите в термостойкий химический стакан емкостью 250 мл 36.0 г иодида калия и 60 мл воды, растворите кристаллы в воде при нагревании. Затем полученный раствор нагрейте до кипения и внесите в него 7.60 г иодида меди(I). Перемешивая смесь, добейтесь химического растворения иодида меди(I) за счет комплексообразования. Нагрейте до кипения также раствор иодида *бис*(этилендиамин)меди(II). После этого при интенсивном перемешивании к горячему раствору, содержащему продукт взаимодействия иодида меди(I) с иодид-ионами, добавьте кипящий раствор иодида *бис*(этилендиамин)меди(II). При охлаждении раствора до комнатной температуры в реакционном сосуде выпадают кристаллы. Эти кристаллы отделите от раствора вакуумным фильтрованием и промойте охлажденной до 1–5° С водой, а затем ацетоном, высушите на воздухе и взвесьте.

Рассчитывают выход продукта (в процентах), и теоретическое содержание (в % масс.) Co, N, H, Сl. Полученное вещество исследуют на растворимость. Остатки отдают преподавателю.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТ №4

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИГИДРАТА *ТРИС*-ОКСАЛАТОХРОМАТА(III) КАЛИЯ K3[Cr(C2O4)3]·3H2O

Вводная часть.

Оксалат-ион C2O42- (Ox) – анион двухосновной щавелевой кислоты H2C2O4. Он образует большое число устойчивых координационных соединений. Наиболее известными из них являются соединения состава [MIIOx3]4-, [MIIIOx3]3-, [MIIIOx2]-, причем самыми изученными – триоксалатокомплексы.

Вместе с оксалато-группой во внутренней координационной сфере могут находиться аммиак, этилендиамин, вода и другие лиганды. Большинство соединений, содержащих оксалат-ионы, кристаллизуются с различным числом молекул воды.

Оксалат-ион координируется с центральным атомом и как монодентатный, и – чаще – как билентатный лиганд. За счет хелатного эффекта оксалатокомплексы отличает высокая устойчивость. В то же время их отличает высокая лабильность. Теоретический порядок уменьшения лабильности для ионов металлов в степени окисления +3 следующий:

Mn > V > Fe > Ru ≈ Cr > Co > Rh > Ir.

Этот порядок хорошо согласуется с экспериментальными данными, например, со скоростями обмена оксалат-иона, скоростями рацемизации и акватации.

Оксалатокомплексы имеют оптические изомеры.

Реакция перегруппировки – это химическая реакция, в результате которой происходит изменение взаимного расположения атомов в молекуле, места кратных связей и их кратности. Они могут осуществляться с сохранением атомного состава молекулы (изомеризация) или с его изменением. Если комплекс не диссоциирует, то рацемизация может происходить в результате внутримолекулярной перегруппировки. Отметим, что А. Вернер первый предложил такой механизм рацемизации: *трис*-(оксалато)хромат(III) или кобальтат(III)-ион теряет свою вращательную способность в результате освобождения на мнгновение одним радикалом оксалата одного координационного места, что дает возможность перегруппировки положений, пока он снова не присоединится, занимая второе координационное место.

В пользу молекулярной рацемизации говорит отсутствие какой-либо диссоциации [CoOx3]3- и [CrOx3]3- в водных растворах. Соли жтих комплексных ионов рацемизируются даже в твердом состоянии, скорость рацемизации не снижается в присутствии оксалат-иона. Однако нельзя считать, что исключается факт реализации межмолекулярного механизма в водных растворах.

Исследования показали, что скорость кислотно-катализируемого обмена кислородом в системе [CoOx3]3- – H2O немного ниже скорости рацемизации комплекса, но гораздо выше скорости обмена с Ox2-. Обмен между кислородом растворителя и кислородом координированной оксалатной группы идет с атакой на карбонильный кислород. В том случае, если хелатное кольцо не разрывается и в обмене принимает участие только карбонильный кислород, то это значит, что в каждой молекуле комплекса имеется шесть атомов кислорода, которые могут обмениваться. Однако было найдено, что все двенадцать атомов кислорода в комплексе обмениваются с одинаковой скоростью, что отвечает механизму с разрывом и повторным образованием хелата.

Еще одной реакцией [CrOx3]3- является рацемизация одного из оптических изомеров. Обнаружено, что рацемизация происходит много быстрее, чем осуществляется обмен оксалат-ионов, поскольку полная рацемизация происходит в таких условиях, при которых не удается обнаружить заметного обмена лигандов. Следовательно, рацемизация должна наблюдаться без освобождения лигандов.

Существует множество случаев, для которых известно, что рацемизация *трис*- внутрикомплексных соединений наблюдается без полного отрыва какого-либо лиганда. Рассмотрено несколько возможных механизмов для таких случаев:

1. тригональное смещение;
2. тетрагональное смещение;
3. механизм с пятикоординационным промежуточным состоянием.4 Скорость потери комплексными ионами оптического вращения зависит от природы растворителя. Так, добавление ацетона к водному раствору [CrOx3]3- снижает скорость рацемизации. Однако добавление ацетона к водному раствору [CoOx3]3-вызывает небольшое повышение скорость рацемизации. Более детальное исследование скорости рацемизации [CrOx3]3- в бинарных смесях воды с метанолом, этанолом, пропанолом-1, пропанолом-2, 1,4-диоксаном показало, что скорость плавно снижается во всех перечисленных смесях по мере увеличения доли органического растворителя.

Получение тригидрата *трис*-(оксалато)хромата(III) калия, K3[Cr(C2O4)3] 3H2O.

В стакан емкостью 250 мл внести 2.3 г моногидрата оксалата калия, 5.5 г дигидрата щавелевой кислоты и прилить 80 мл воды. К полученной смеси добавлять небольшими порциями при перемешивании на магнитной мешалке 1.9 г предварительно измельченного дихромата калия. Перемешивание продолжать до прекращения выделения газа.

Полученный раствор упарить до объема ~20 мл, охладить сначала до комнатной температуры, затем в бане со льдом. Выделившиеся темно-зеленые кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера, промыть небольшим количеством ледяной воды и высушить током воздуха при включенном водоструйном насосе (в течение 15-20 мин). Полученное вещество перенести в заранее взвешенный бюкс и взвесить.

*Задание*: Написать уравнение реакции и рассчитать выход полученного комплекса в % от теоретического.

Изучение некоторых свойств полученного соединения

1. Рассмотреть полученное соединение под микроскопом, отметить цвет и форму кристаллов.
2. Провести реакции водного раствора полученного комплекса с водными растворами аммиака, сульфида натрия и перманганата калия, подкисленным

4 В двух первых случаях разрыва каких-либо связей не происходит.

раствором серной кислоты. Описать наблюдаемые явления и написать уравнения реакций.

1. В мерной колбе объемом 100 мл приготовить 1·10-2 моль/л раствор полученного комплекса в воде и отдать для регистрации электронного спектра поглощения в области 350–600 нм. Рассчитать молярный коэффициент экстинкции максимумов полос поглощения в спектре полученного Вами вещества. Сравнить результаты с литературными данными.
2. Небольшое количество полученного вещества поместить в пробирку и отдать для регистрации ИК-спектра в области 4000-400 см-1. Сравнить спектр полученного вещества с литературными данными.

ЗАДАНИЯ И ВОПРОСЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ

РАБОТЫ

1. У преподавателя получите файл, содержащий данные по термическому разложению вашего комплекса (дериватограмма) или данные по ЭСП раствора комплекса или данные по РФА остатка после проведения термического анализа (по указанию преподавателя), постройте их на компьютере и опишите их:
   * если Вам выдали результаты термического разложения, то нужно определить стадии разложения и возможные промежуточные продукты, предположить состав конечного продукта разложения, указать термические эффекты и предположить их природу;
   * если Вам выдали сведения по ЭСП раствора, то требуется определить коэффициенты экстинкции и длину волн полос поглощения, предположить природу полос поглощения;
   * если Вы получили результаты РФА остатка термического разложения, то, используя базу данных (сервер кафедры) ICDD PDF-2, проведите индицирование продукта.
2. Напишите реакции, протекающие в процессе синтеза каждого соединения.
3. Объясните растворимость или нерастворимость синтезированных соединений в воде и органических растворителях (спирт, хлороформ).

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Дайте определение координационным соединениям; комплексным соединениям.

Что такое координационное число? дентатность лиганда?

Что такое амбидантатные лиганды? Приведите примеры амбидентатных лигандов.

Что такое полидентатные лиганды? Приведите примеры полидентатных лигандов.

Назовите в соответствии с номенклатурой ИЮПАК следующие соединения: K4[Zn(C2O4)3], [Co(en)2Cl2]NO3, Na3[W2Cl9], [Al(H2O)2(OH)4]-,

[Cr2(NH3)9(OH)2]4+, [Zn(NH3)4][PtIICl4].

Как подсчитать заряд комплексного иона?

Какова электронная конфигурация ионов, отвечающая следующим степеням окисления элементов: Cr(III), Cr(VI), Mn(II), Mn(IV), Mn(VII), Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Zn(II), Hg(II), Sc(III), Ti(IV), Au(III), Au(I), Ag(I), Ag(II), Pt(II), Pd(II), Rh(III), Ir(III), Ir(IV), Ru(VI), Os(VIII)?

Почему для *d*-элементов характерно разнообразие степеней окисления? Как изменяется в ряду Sc – Zn высшая степень окисления элемента?

Определите степень окисления центрального атома в следующих соединениях: [Co(NH3)5Cl](NO3)2; K2[Ni(CN)4]; [Cr(H2O)4Cl2]Cl; [Co(en)2F2]ClO4,

K2[Zn(OH)4], [Zn(OH2)4]Cl2, [Pt(NH3)2Cl2], K3[Co(NO2)6], [Cr(NH3)3(OH2)3]Cl3.

Укажите, какие из соединений содержат катионный комплекс, какие – анионный, какие из комплексов электронейтральны.

Составьте формулы следующих соединений: октакарбонилдикобальт, дихлоро-*бис*(пиридин)цинк, катион диаквадиртути (2+), *бис*- циклопентадиенил железа, катион додекахлорогексаниобия (1+).

Объясните суть явления геометрической изомерии. Геометрическая изомерия в комплексах с координационными числами 4 и 6.

Составьте координационные формулы и названия всех возможных комплексных соединений состава CrCl3·nH2O, где n = 3; 6. Укажите среди них гидратные изомеры.

Составьте электронные конфигурации по методу валентных связей для следующих соединений: ион гидроксония; тетрафтороборат-ион [BF4]-; аммиакат кобальта(III); карбонил никеля [Ni(CO)4]. Укажите тип гибридизации.

Почему NH3 более сильное основание, чем NF3, а BF3 более сильная кислота, чем BH3?

При к. ч.= 4 ион Ag+ чаще находится в плоскоквадратном окружении лигандов, чем в тетраэдрическом, а ион Ni2+ − в тетраэдрическом. Дать объяснение.

Исходя из закономерности *транс*-влияния, объясните, почему при взаимодействии тетрахлороплатинат(II) – иона с третичным фосфином и третичным амином в соотношении 1:2 образуются разные геометрические изомеры.

Почему при растворении фторида калия в желтом растворе FeCl3 наблюдается полное обесцвечивание последнего?

Приведите схемы диссоциации и выражения констант нестойкости следующих комплексных ионов: [Ag(NH3)(H2O)]+, [Pt(NH3Cl3]-. Определите степень окисления указанных комплексообразователей.

Рассмотрите возможность электролитической диссоциации в водном растворе комплексных соединений: *цис*-дихлородиамминплатина, *транс*- дихлородиамминплатина.

Как изменится величина redox потенциала EAg+/Ag в растворе дицианоаргентата(I) калия, если E Ag+/Ag = 0.799 B?

Исходя из закономерности *транс*-влияния, предскажите продукты реакции: трихлорокарбонилплатинат(II)–ион + аммиак.

При нагревании до 250º С тетраамминплатины(II) дихлорида образуется *транс*-изомер дихлородиамминплатины(II). Объясните этот экспериментальный факт, используя правило термической изомеризации.

Приведены примеры диамагнитных комплексов: I. [Cu(NH3)2]+, [AgBr2]-, [Au(CN)2]-

II. [Zn(NH3)4]2+, [Zn(OH)4]2-, [Hg(CN)4]2-

III. [Pt(NH3)4]2+, [Pt(NH3)2Cl2]0, [PdCl4]2-

1. [AuCl4]-, [AuBr4]-

V. [Co(NH3)6]3+, [Co(NO2)6] 3-

VI. [Pt(NH3)6]4+, [PtCl6]2-, [Pt(NH3)2Cl4]0.

Определите степень окисления и электронную конфигурацию комплексообразователей. Какой тип гибридизации можно приписать орбиталям центрального атома, принимающим участие в образовании связей, какова пространственная конфигурация комплексов? Какие пространственные конфигурации комплексов могут соответствовать диамагнитным ионам с конфигурацией d10, d8, d6.

Определите конфигурацию (в соответствующей форме: t me n или emt n) и

2g g 2

число неспаренных электронов, в комплексах [Ni(CO)4] и [W(CO)6], используя, где необходимо, спектрохимический ряд, чтобы решить, к какому типу – сильного или слабого поля – относится лиганд .

Ионы Al(III), Zn(II) и Co(II) находятся в октаэдрическом окружении лигандов. Какой из этих ионов может поглощать видимый свет и вследствие этого представляется нам окрашенным?

Комплекс [Et4N]2[NiBr4] парамагнитен, тогда как комплекс K2[PdBr4] диамагнитен. Объясните эти наблюдения.

Почему в нитрозокомплексах переходных металлов кратность связи M – N больше единицы? Ответ обосновать.

Рассмотрите образование химической связи в соединении [Mn(CO)5].

В результате карбонилирования дихлорида марганца в присутствии магния металлического образуются желтые диамагнитные комплексы. Напишите уравнение реакции; объясните диамагнетизм карбонила марганца; укажите электронную конфигурацию атома марганца в образовавшемся карбониле.

Исходя из спектрохимического ряда лигандов, определите, какое из комплексных соединений железа является более магнитным: K3[Fe(CN)6] или K3[FeF6]. Ответ мотивируйте.

Объясните свойства этилендиамина как лиганда.

Какой лиганд применяется для комплексообразования с никелем с целью выделения иона этого металла в труднорастворимое соединение?

За счет каких связей образуются ферроцены?

Определите конфигурацию (в соответствующей форме: t me n или emt n) и

2g g 2

число неспаренных электронов, в комплексах [Cr(NH3)6]3+и [V(CN)6]3-, используя, где необходимо, спектрохимический ряд, чтобы решить, какого типа данный лиганд – сильного или слабого поля.

Определите конфигурацию (в соответствующей форме: t me n или emt n) и

2g g 2

число неспаренных электронов, в комплексах [NiCl4]2- и [Ni(CN)4]2-, используя, где необходимо, спектрохимический ряд, чтобы решить, какого типа лиганд – сильного или слабого поля.

Голубой цвет комплексного иона [Cr(H2O)6]2+ объясняется присутствием широкой полосы поглощения в области 7000 Ǻ. Почему эта полоса широкая? С каким переходом она связана? Как рассчитать энергию расщепления d- орбиталей в октаэдрическом поле? Значение константы Планка h = 6.6·10-34 Дж·с, скорость света с = 3·108 м/с, число Авогадро NA = 6·1023 моль-1.

Почему [FeF6]3- бесцветный, а [CoF6]3- окрашен?

В рамках метода валентных связей объясните, почему комплексы [Mn(CN)6]4- и [Mn(CNS)6]4- имеют различный магнитный момент: для первого µ = 1.79 М.Б., для второго – µ = 6.0 М.Б.

Для какого из комплексов ∆о больше и почему: [Co(en)3]3+ и [Rh(en)3]3+? Для какого из комплексов ∆о больше и почему: [Ni(H2O)6]2+ и [Ni(en)3]2+?

Используя представления теории кристаллического поля объясните различия в окраске и магнитных свойствах ионов: [NiCl4]2- (синий, парамагнитный) и [Pt(CN)4]2- (бесцветный, диамагнитный).

Почему Cu(III) образует парамагнитные комплексы [CuF6]3-, а Ag(III) –

диамагнитные [AgF4]-? Дать объяснение.

Объясните, почему комплексы Cu(II) с аминами имеют более интенсивную голубую окраску, чем гексаакваион [Cu(H2O)6]2+.

Комплексы L4Pt (II) и L4Au (III) – это d8 – комплексы симметрии D4h. Почему спектральный переход, отвечающий переносу заряда лиганд – металл, проявляется в комплексе золота при более низкой частоте?

Рассмотрите распределение электронов на d-орбиталях центрального атома в комплексных ионах [Co(CN)6]3- и [CoF6]3-.

Распределите d-электроны по орбиталям Co3+, находящимся в октаэдрическом поле ионов F- и молекул NH3 в комплексах [CoF6]3- и [Co(NH3)6] 3+. Какие это комплексы – высоко- или низкоспиновые? Пара-или диамагнитные? Чем объясняется различие свойств рассматриваемых комплексов?

Рассмотрите в рамках метода валентных связей образование нитрата ди- амминсеребра(I).

Используя теорию кристаллического поля, определите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы: [Co(H2O)2(CN)4]-; [Mn(CN)6]4-; [Cr(NO)(CN)5]3-.

Приведите стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем Cu2+/Cu+, Cu2+/CuCl, Cu2+/[Cu(CN)2]-, Cu2+/CuBr, Cu2+/CuI и отвечающие им уравнения полуреакций.

* 1. Как влияет природа лиганда на стабилизацию степени окисления +1?
  2. Будут ли протекать окислительно-восстановительные процессы при добавлении к подкисленным растворам солей Cu(II) растворов KCl, KBr и KI?
  3. Составьте уравнение реакции, происходящей при сливании растворов CuSO4 и KCN.

Объясните следующие наблюдения. При действии H2S на растворы, содержащие, соответственно, ионы [Ag(NH3)2]+ и [Ag(CN)2]-, выпадает черный

осадок. Действие KI вызывает выделение желтого осадка только из первого раствора. При действии же хлорида натрия образование осадков не происходит. Чем объяснить различие в устойчивости комплексов [Ag(NH3)2]+ и [Ag(CN)2]-?

Исследования показывают, что комплексы золота(III) диамагнитны и имеют плоско-квадратное строение.

1. Объясните экспериментальные факты
2. Сравните строение хлорокомплексов Au(III) и Pt(II).

Почему при превращении [Cu(H2O)6]2+ в [Cu(NH3)4(H2O)2] 2+ и [CuCl4] 2- окраска растворов изменяется по-разному?

Экспериментально установлено, что для Cu(II) октаэдрические комплексы (структурные единицы) CuL6 тетрагонально искажены: две связи имеют бóльшую длину, чем каждая из четырех остальных. Например, в комплексе [Cu(H2O)6]2+ dCu- OH2 составляют 0.337 и 0.269 нм. Какая связь существует между электронной конфигурацией комплекса и его пространственной структурой? При каких электронных конфигурациях октаэдрические комплексы 3*d*-элементов имеют правильное строение и при каких – искаженное?

Известно, что растворение осадков солей возможно за счет комплексообразования, если значение произведения растворимости ПР соли, находящейся в осадке, не очень мало, а образующийся комплекс весьма устойчив (большое значение общей константы устойчивости β комплекса), например: AgCl(тв) ↔ Ag+ + Cl-; ПР = 1.8·10-10

Ag+ + 2CN- ↔ [Ag(CN)2]-; β = 7.1·1019

Объясните, почему такие реакции протекают. Приведите примеры растворения соли за счет комплексообразования.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев Ю.М. Химия координационных соединений. Учебник и задачник.

– Москва: Юрайт, 2014. –657 с.

1. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д. Координационная химия. – М.: ИКЦ Академкнига, 2007.
2. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 2001.
3. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Т.2. – Москва: Бином. Лаборатория знаний. – 2008. – 670 с.
4. Степин Б.Д. Техника лабораторного эксперимента в химии. Учеб**.** пособие для вузов. – М.: Химия, 1999. – 600 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

|  |  |
| --- | --- |
| Металл | M |
| Лиганд | L |
| Диметилсульфоксид | (CH3)2SO, dmso |
| Этилендиаминтетраацетат- (ион) | edta |
| *О*-фенантролин | phen |
| Ацетилацетон,  (диацетилметан, пентан-2,4-дион) | C5H8O2, acac |
| N,N- | (CH3)2NC(O)H, dmf |
| Алкил | Alk |
| Арил | Ar |
| Галоген | Hlg |
| Метил CH3 | Me |
| Этил С2H5 | Et |
| Пропил C3H7 | Pr (*i*-Pr) |
| Бутил (*изо*бутил) C4H9 | Bu (*i*-Bu) |
| Фенил C6H5 | Ph |
| Ацетил CH3CO | Ac |
| рК | Константа нестойкости комплекса |

Общие константы устойчивости β некоторых комплексов (водный раствор, 25° С)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Комплекс | β | Комплекс | β |
| [Ag(CN)2]- | 7.1·1019 | [Cu(SO3S])2]3- | 1.7·1012 |
| [Ag(NH3)2]+ | 1.6·107 | [Fe(CN)6]4- | 7.9·1036 |
| [Ag(SO3S])2]3- | 2.9·1013 | [Fe(CN)6]3- | 7.0·1043 |
| [Al(H2O)2(OH)4]- | 3.2·1032 | [FeF4]- | 5.5·1015 |
| [Be(OH)4]2- | 2.6·1018 | [Fe(H2O)3(NCS)3] | 4.3·104 |
| [Cd(H2O)2(OH)4]2- | 1.8·109 | [Fe(H2O)4(HPO)4]+ | 7.8·1010 |
| [Cd(NH3)6]2+ | 1.4·105 | [Fe(H2PO4)4] - | 1.4·109 |
| [Co(CN)6]3- | 1.0·1064 | [Fe(NCS)6]3- | 1.7·103 |
| [Co(NH3)6]2+ | 2.5·104 | [HgI4]2- | 6.8·1029 |
| [Co(NH3)6]3+ | 1.6·1035 | [Ni(*en*)3]2+ | 1.3·1019 |
| [Cr(OH)6]3- | 2.6·1014 | [Ni(NH3)6]2+ | 2.0·108 |
| [Cu(CN)2]- | 1.0·1024 | [Pb(OH)3]- | 8.3·1013 |
| [CuCl2] | 3.5 105 | [Sn(OH)3] | 8.5·1011 |
| [Cu(*en*)2]2+ | 1.3·1020 | [Sn(OH)6]2- | 1.0·1063 |
| [Cu(NH3)2]+ | 7.2·1010 | [Zn(NH3)4]2+ | 4.2·108 |
| [Cu(NH3)4]2+ | 7.9·1012 | [Zn(OH)4]2- | 4.3·1016 |

Стандартные потенциалы (φ0, В) окислительно-восстановительных пар (водный раствор, 25° С)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ox/red | φ0, среда | Ox/red | φ0, среда |
| Ag+/Ag |  |  |  |
| [Ag(CN)2]- /Ag, CN- |  |  |  |
| Au3+/Au |  |  |  |
| [Au(CN)2]- /Au, CN- |  |  |  |
| Be2+/Be |  |  |  |
| [Be(OH)4]2-/Be |  |  |  |
| Bi3+/Bi |  |  |  |
| Bi(OH)3/Bi |  |  |  |
| Cd2+/Cd |  |  |  |
| Cl2/Cl- |  |  |  |
| ClO-/Cl2 |  |  |  |
| ClO-/Cl2 |  |  |  |
| Co3+/Co2+ |  |  |  |
| CoO(OH)/Co(OH)2 |  |  |  |
| Cr3+/Cr2+ |  |  |  |
| 2-  CrO4 /[Cr(OH) |  |  |  |

Длина волн спектра и соответствующие им окраски

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Диапазон длины волн поглощаемого света, нм | Цвет поглощаемого излучения | Наблюдаемый цвет (дополнительный цвет) |
| 400 – 435 | фиолетовый | зеленовато-желтый |
| 435 – 480 | синий | желтый |
| 480 – 490 | зелено-синий | оранжевый |
| 490 – 500 | сине-зеленый | красный |
| 500– 560 | зеленый | пурпурный |
| 560 – 575 | желто-зеленый | фиолетовый |
| 575 – 590 | желтый | синий |
| 590 – 605 | оранжевый | зелено-синий |
| 605 – 730 | красный | сине-зеленый |
| 730 – 760 | пурпурный | зеленый |

Ощущение цвета возникает в результате воздействия на зрительный нерв электромагнитных излучений с частотами в пределах ν = 4·1014 – 7.5·1014 с-1, т.е. с длинами волн λ ≈ 400 – 760 нм. При этом совместное действие электромагнитных излучений во всем указанном интервале, т.е. в видимой части спектра, вызывает ощущение белого цвета, а раздельное действие узких пучков излучений или совокупности излучений, оставшихся после изъятия некоторых из них, окрашенного цвета. Окраска (цвет) соединения является результатом избирательного поглощения им лучей определенных участков спектра и характеризуется длиной волны поглощенного света.

Из основного уравнения квантовой теории *ΔЕ = hν = hc/λ* следует, что излучение видимой части спектра отвечает энергии квантов (фотонов) излучения Е ≈ 145–290 кДж/моль. При Е > 290 кДж/моль поглощение происходит в ультрафиолетовой части спектра, при Е < 140 кДж/моль – в инфракрасной части спектра. Указанным квантам энергии соответствуют переходы валентных электронов с одного энергетического уровня на другой.

Раствор – это многокомпонентная гомогенная физико-химическая система, состоящая из равномерно распределённых частиц двух или нескольких веществ. Одно из этих веществ называется растворителем, другое (или другие) будут называться растворёнными веществами. Граница между растворителем и растворённым веществом достаточно условна (особенно если оба компонента жидкости). Если обе составные части системы до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии, например, спирт и вода, то растворителем считается жидкость, взятая в большем количестве.

Относительное содержание компонента в растворе характеризуется его концентрацией. При этом преобладающий компонент обычно называют растворителем, остальные компоненты – растворенными веществами. Такое деление, однако, является условным. При определенных температуре и давлении растворение одного компонента в другом происходит в некоторых пределах изменения концентрации, т. е. смешение является ограниченным. Равновесный раствор, в котором при ограниченной растворимости компонентов и заданных внешних условиях концентрация одного из компонентов максимальна, называется насыщенным, а его концентрация называется растворимостью компонента. При концентрациях растворенного вещества, меньших его растворимости, раствор называют ненасыщенным. Раствор, переохлажденный таким образом, что концентрация растворенного вещества превышает его растворимость, называется пересыщенным. Пересыщенные растворы метастабильны: при внесении затравки или перемешивании возможно самопроизвольное выделение избытка пересыщающего компонента, что ведет к образованию новой жидкой или твердой фазы.

По характеру растворителя растворы делятся на водные к неводные. Растворы большинства солей, кислот и щелочей обычно бывают водными. В качестве неводных растворителей могут использоваться спирт (чаще всего этиловый и метиловый), эфир, ацетон, бензол, хлороформ и др.

Растворимость (s) – это максимальное количество вещества (в граммах), которое может быть растворено в 100 г растворителя при определенной температуре. Она вычисляется из выражения:

s = (mв-ва / mр-ля)·100.

Растворимость большинства твердых веществ при нагревании увеличивается, поэтому при приготовлении растворов, как правило, необходимо нагревание.

Итак, каждый раствор характеризуется количеством вещества, содержащегося в определенном количестве раствора, т.е. концентрацией растворенного вещества.

Согласно правилам ИЮПАК, концентрацией растворенного вещества называют отношение количества растворенного вещества или его массы, к объему раствора (моль/л, г/л), т.е. это отношение величин, имеющих разные размерности. Отношение однотипных величин (отношение массы растворенного вещества к массе раствора или отношение объема растворенного вещества к объему раствора), называют долями,

Существуют различные способы выражения концентрации растворов:

* 1. Процентная концентрация (массовая доля, ωв.ва) – это отношение массы растворённого вещества (mв-ва) к общей массе раствора mр-ра:

ωв.ва = mв-ва/ mр-ра,

Массовую долю выражают в долях единицы или в процентах (например, 20%– ный раствор – это раствор с массовой долей ω**=**0.2).

Массовая доля вещества в насыщенном растворе связана с растворимостью соотношением:

ω=s/(s+100).

* 1. Молярная концентрация (молярность, См) показывает число молей растворенного вещества (n), содержащееся в одном литре раствора:

См= n/V, где, См – молярная концентрация, моль/л;

V – объем раствора, л.

Молярная концентрация выражается в моль/л. Эту размерность иногда обозначают М, например, 0.5 М NaOH обозначает раствор с концентрацией гидроксида натрия 0.5 моль/л.

Молярная концентрация растворенного вещества и его массовая доля связаны соотношениями:

CM = 1000·ω·V·ρ / M ω = CM·M / 1000

где ω – выражено в долях единицы; ρ – плотность раствора;

М – молекулярная масса растворенного вещества.

Если концентрация 1 М – это одномолярный раствор, 0.5 М – полумолярный раствор, 0.1 М – децимолярный раствор; 0.01 М – сантимолярный раствор, 0.001 М – миллимолярный раствор.

* 1. Мольная доля растворённого вещества – безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества к общему количеству веществ в растворе:

Массовая доля, молярная концентрация и мольная доля – эти величины не зависят от общей массы раствора, т. е. они являются относительными, а не абсолютными величинами. Концентрации и доли определяются только отношением числа молекул растворителя к числу молекул растворенного вещества, но не их абсолютным количеством. Так, если взять 5%–ный раствор и поделить его на части, то в этих частях массовая доля вещества также будет равна 5%.

Как правило плотность растворов кислот и щелочей (оснований), с которыми мы работаем неизвестна, тогда необходимо для определения плотности воспользоваться ареометром. Каждый ареометр предназначен для измерения плотностей в определенных пределах. Раствор с неизвестной плотностью необходимо налить его в мерный цилиндр. В раствор осторожно опустить ареометр. Цену деления необходимо выяснить заранее. Во время наблюдений ареометр не должен касаться стенок цилиндра. Определив по шкале ареометра значение плотности раствора, надо приподнять ареометр на 1 – 2 см и затем вновь опустить в раствор, еще раз уточнив показания ареометра. После этого ареометр следуют вымыть, а раствор обратно перелить в склянку. По таблице плотностей растворов определите концентрацию исследуемого раствора. Если показания ареометра точно не совпадают с табличными значениями, концентрацию определяют методом интерполяции – определением промежуточной величины по двум кратным. Для этого проводят следующий расчет. Допустим, с помощью ареометра определили плотность раствора KNO3 1.083. Табличные же значения плотности 1.076 и 1.090 соответствуют концентрациям 12 и 14%. Таким образом, изменению концентрации на 2% соответствует изменение плотности на величину

1.090 – 1.076 = 0.014. Плотность испытуемого раствора отличается от 1.076 на

1.083 – 1.076 = 0.007. Считая, что в узких пределах между плотностью и концентрацией зависимость линейная, составляем пропорцию:

0.014 – 2%

0.007 – x. Отсюда x = 1%.

Следовательно, концентрация исследуемого раствора равна 12+1 = 13%.

Плотность растворов некоторых неорганических кислот и щелочей в воде при 20° С.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Плотность, г/см3 | Концентрация, массовые доли, % | | | | |
| HCl | HNO3 | H2SO4 | KOH | NaOH |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1.000 | 0.360 | 0.3296 | 0.261 | 0.197 | 0.159 |
| 1.010 | 2.364 | 2.164 | 1.731 | 1.295 | 1.04 |
| 1.020 | 4.388 | 3.982 | 3.242 | 2.38 | 1.94 |
| 1.030 | 6.433 | 5.784 | 4.746 | 3.48 | 2.84 |
| 1.040 | 8.490 | 7.530 | 6.237 | 4.58 | 3.74 |
| 1.050 | 10б52 | 9.259 | 7.704 | 5.66 | 4.65 |
| 1.060 | 12.51 | 10.97 | 9.129 | 6.74 | 5.56 |
| 1.070 | 14.50 | 12.65 | 10.56 | 7.82 | 6.47 |
| 1.080 | 16.47 | 14.31 | 11.96 | 8.89 | 7.38 |
| 1.090 | 18.43 | 15.95 | 13.36 | 9.96 | 8.28 |
| 1.100 | 20.39 | 17.58 | 14.73 | 11.03 | 9.19 |
| 1.110 | 22.33 | 19.19 | 16.08 | 12.08 | 10.10 |
| 1.120 | 24.25 | 20.79 | 17.43 | 13.14 | 11.01 |
| 1.130 | 26.20 | 22.38 | 19.76 | 14.19 | 11.92 |
| 1.140 | 28.18 | 23.94 | (20.13) | 15.22 | 12.83 |
| 1.150 | 30.14 | 25.48 | (21.38) | 16.26 | 13.73 |
| 1.160 | 32.14 | 27.00 | (22.62) | 17.29 | 14.64 |
| 1.170 | 34.18 | 28.51 | 23.95 | 18.32 | 15.54 |
| 1.180 | 36.23 | 30.00 | 25.21 | 19.35 | 16.44 |
| 1.190 | 38.32 | 31.47 | 26.47 | 20.37 | 17.34 |
| 1.200 | – | 32.94 | 27.72 | 21.38 | 18.25 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Окончание таблицы | | | | | |
| 1.250 | – | 40.58 | 33.82 | 26.34 | 22.82 |
| 1.300 | – | 48.42 | 39.68 | 31.15 | 27.41 |
| 1.350 | – | 56.95 | 45.26 | 35.82 | 32.10 |
| 1.400 | – | 66.97 | 50.50 | 40.37 | 36.99 |
| 1.450 | – | 79.43 | 55.45 | 44.79 | 42.07 |
| 1.500 | – | 96.73 | 60.17 | 49.10 | 47.33 |
| 1.600 | – | – | 69.09 | – | – |
| 1.700 | – | – | 77.63 | – | – |
| 1.800 | – | – | 87.69 | – | – |