

54(075)
Б-916

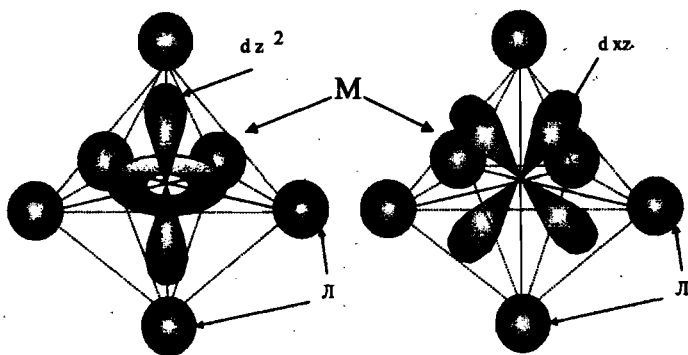
Буров А.В., Комиссаренков А.А., Луканина Т.Л.

Общая химия

Часть III

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
В ЦЕЛЛЮЗНО-БУМАЖНОМ
ПРОИЗВОДСТВЕ**

Учебно-методическое пособие



Санкт-Петербург

2007

НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

«Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров»

Буров А.В., Комиссаренков А.А., Луканина Т.Л.

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Часть III

**координационные соединения и их использование
в целлюлозно – бумажном производстве**

Учебно-методическое пособие

799183

Санкт-Петербург

2007

ББК 24.1я7

Б 916

УДК 546(075)+676.014(075)

Буров А.В., Комиссаренков А.А., Луканина Т.Л. ОБЩАЯ ХИМИЯ. Часть III. Координационные соединения и их использование в целлюлозно – бумажном производстве : учебно-методическое пособие / ГОУВПО СПбГТУРП. СПб., 2007. 54 с.: ил.24.

Приводятся краткие теоретические основы и примеры использования координационных соединений в различных отраслях знаний, главным образом, в целлюлозно-бумажной промышленности. В конце пособия даются практические задания и лабораторные анализы с использованием координационных соединений при водоподготовке и в анализе технических образцов целлюлозы. В приложениях имеются необходимые справочные таблицы. Пособие предназначено для индивидуальной самостоятельной работы студентов I – IV курса, а также дипломников всех форм обучения всех специальностей.

Рецензенты: д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров Тришин Ю. Г.;

канд. техн. наук, доцент кафедры современного естествознания и экологии Санкт-Петербургского государственного инженерно-экономического университета, Николаев А.С.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебно-методического пособия.

ББК 24.1я7

© ГОУВПО Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных полимеров,
2007

1. Введение

Учебное пособие «Координационные соединения в целлюлозно-бумажном производстве» представляет собой совместную работу преподавателей различных химических кафедр СПбГТУРП. Цель настоящего пособия – дать наиболее общее представление студентам о координационных соединениях широко распространенных в природе и комплексно используемых не только в науке но, в частности, при переработке древесины, для анализа сырья и материалов, для качественного и количественного анализа сточных вод.

Пособие предназначено для будущих специалистов инженеров-технологов, химиков и экологов, изучающих общую, неорганическую, аналитическую химию, химию древесины и синтетических полимеров.

В работе авторов даны основные сведения по номенклатуре комплексов, о структуре и свойствах координационных соединений, особенностях их поведения в различных химических процессах и т.п.

Пособие позволяет студентам 1-го курса не только наиболее подробно изучить соответствующий раздел общей и неорганической химии, но также проверить свои знания с помощью индивидуальных заданий.

Студенты 2-го курса встретятся с координационными соединениями в курсе аналитической химии и познакомятся с комплексометрией – методом количественного анализа водных растворов на содержание ионов. Трилометрия, в частности, широко используется, при водоподготовке, анализе сточных вод и т.п. Кроме того, координационные соединения являются основой большинства красителей, что особенно важно знать при их использовании и разработке новых технологий по их созданию.

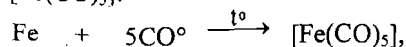
Студенты 3-го и 4-го курса изучают методы анализа древесины и ее компонентов. Определение некоторых свойств природных полимеров (вязкость и степень полимеризации) невозможно без применения комплексных соединений, являющихся, единственными растворителями различных видов технических целлюлоз и некоторых ее производных.

Студенты, выполняющие дипломную работу, могут найти в учебном пособии некоторые методики анализа и способы приготовления растворов комплексных соединений, а также необходимые справочные таблицы для расчетов.

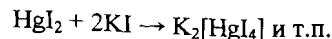
2. Основные сведения о координационных соединениях и их структуре

В различных химических процессах часто идут реакции с участием групп атомов элементов, способных к независимому существованию в обычных условиях, например CO° , OH^- , NO_2^- , NH_3° или другие. Подобные группы атомов способны к взаимодействию с нейтральными атомами и ионами металлов с образованием более сложных структур.

Так, порошкообразное железо при нагревании с угарным газом может образовать молекулы $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$:



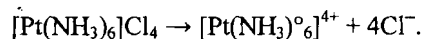
а при добавлении избытка KI к иодиду ртути, исчезает красное окрашивание, свидетельствующее о превращении ее в новое соединение:



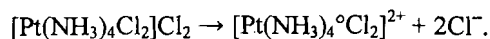
В молекулах этих новых соединений группы атомов или одноатомные ионы, скоординированные вокруг нейтральных частиц или положительно заряженных ионов, образуют сложные вещества, называемые **комплексными или координационными** соединениями. Формально, к понятию комплексные, можно отнести практически все сложные химические соединения, однако комплексам присущи определенные признаки (наличие донорно-акцепторных связей, диссоциация на внутреннюю и внешнюю сферы и так далее), не позволяющие причислить к ним, например: CrO_3 , H_2SO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и т.п.

Существует ряд методов, позволяющих установить координационную природу некоторых соединений по их эмпирическим формулам. Так, с помощью **реакций двойного обмена** была доказана комплексная структура ряда соединений платины: $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$.

Если подействовать на раствор первого соединения раствором AgNO_3 , то весь содержащийся в нем хлор осаждается в виде хлорида серебра. Аммиак, при этом, не выделяется, следовательно, он недоступен для реакции и связан с платиной прочной химической связью, а хлор, при растворении, переходит в раствор в виде иона.



В следующем соединении только половина хлора реагирует с нитратом серебра, значит, только два иона хлора из каждой молекулы перешли в раствор.



Третье и четвертое соединения, вообще, не дают осадка AgCl , т.е. их частицы все связаны с металлом: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^\circ$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ [1].

Среди координационных соединений встречаются основания — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{OH})_2^-$, соли — $\text{K}^+[\text{Al}^{+3}(\text{OH})_4]^-$, кислоты — $\text{H}^+[\text{Au}^{+3}\text{Cl}_4]^-$, просто молекулярные соединения — $[\text{Co}^\circ_2(\text{CO}^\circ)_8]^\circ$.

Природа образования соединений подобного рода впервые была установлена Альфредом Вернером (1866-1919), швейцарским профессором химии, удостоенным Нобелевской премии, и лежит в основе его теории. [2].

Многие соединения металлов имеют необычные эмпирические формулы, яркую окраску. Их главным отличительным признаком является наличие двух и более химических групп, расположенных геометрически правильно относительно иона металла. Причем каждая группа может представлять собой незави-

симум структурную единицу, иногда они связываются в одну гибкую молекулу, свернувшуюся вокруг атома металла.

Координированные группы способны существенно менять химические свойства металла. Таковы, например, особенности магния в составе хлорофилла, железа, в составе гемоглобина и т.д. На медных изделиях, памятниках архитектуры и т.п. под воздействием атмосферного воздуха и среды образуются различные медные комплексы, например: $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ - патина.

Велика роль комплексов в биологических процессах. Некоторые витамины и ферменты относятся к разряду комплексных соединений. [3, 4]. Координационные соединения существуют в природе, преимущественно в составе растительных и животных тканей.

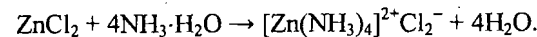
Человек находит самое широкое практическое применение этим соединениям, используя их в качестве красителей, лекарственных препаратов (например, миокризин, солганол — для лечения ревматоидного артрита, витамин B_{12}). Для растворения многих природных полимеров и получения различных видов пленок, волокон и нитей используются водные растворы комплексов, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ (куаксам), железовиннонатриевый комплекс (ЖВНК), кадмий-этилендиаммин (кадоксен) и т.д. [5].

Незаменима роль комплексов при научных исследованиях. Так в аналитической химии (комплексометрия) комплексы находят широкое применение для определения ионов металлов в составе воды: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - желтая и красная кровяная соли, соответственно [6]. Иногда они образуются при качественном и количественном анализе.

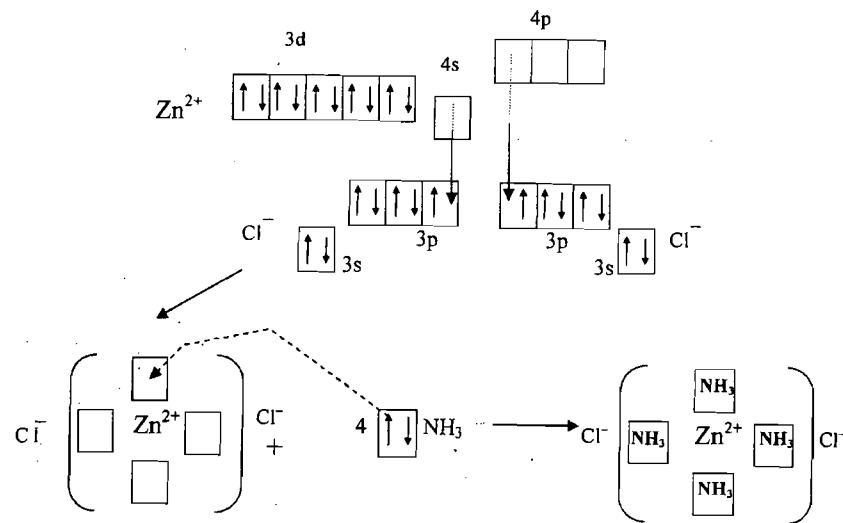
Особенности поведения координационных соединений во многих химических процессах вызывают интерес к изучению их строения, структуры и свойств.

2.1. Механизм образования координационного соединения и его структура

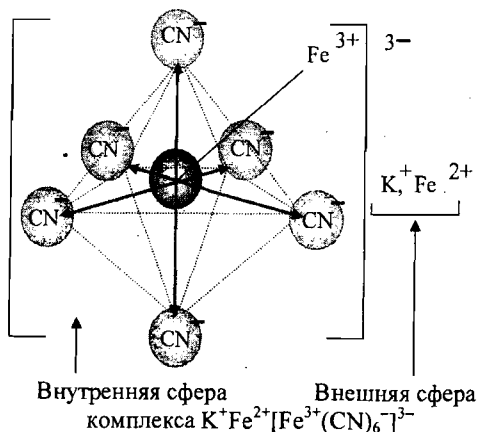
Механизм образования молекулы координационного соединения, в упрощенном виде можно представить следующим образом. Соль поливалентного металла взаимодействует с избытком газообразного или концентрированного водного раствора аммиака [1].



Ион цинка с общей электронной формулой $3d^{10}4s^04p^04d^04f^0$, оказывается окруженным свободными атомными орбиталями, которые выступают в роли акцепторов электронных пар и образуют внутреннюю сферу будущего комплекса. Молекулы аммиака, доноры электронных пар, могут занять эти места и оказаться во внутренней сфере. Графически, данную реакцию можно представить в виде схемы:



Таким образом, ион – акцептор выступает в роли **комплексобразователя** со своей внутренней сферой (М), Комплексообразователи с нулевым зарядом, иногда, называют **центральный атомом**. Частицы, связанные с ним силами межмолекулярной донорно-акцепторной связи (МДА), и окружающие его во внутренней сфере, называются **лигандами** (Л). Число лигандов получило название **координационного числа** (Кч).



Внешнюю сферу образуют частицы, окружающие комплекс и соединенные с ним ионным типом химической связи, хотя внешняя сфера может и отсутствовать, если суммарный заряд комплекса окажется равным 0.

В общем случае, состав комплекса формируется в следующем порядке. Сначала к комплексообразователю (М) путем донорноакцепторного взаимодействия присоединяются лиганды (Л) с образованием внутренней сферы:

$[M^{n+} (L^{m+}_1)_{kч1} \cdot (L^{m+}_2)_{kч2} \cdots (L^0_r)_{kчr} \cdot (L^o_s)_{kчs} \cdots (L^{m-x}_x)_{kчx} \cdot (L^{m-y}_y)_{kчy}]^z$,
 где n, m, z – заряд комплексообразователя, лигандов и самой внутренней сферы, соответственно. При этом заряд внутренней сферы:

$$z = n + \sum (kч_i \cdot m_i).$$

Затем, если внутренняя сфера не электронейтральна ($z \neq 0$), то вокруг нее силами электростатического взаимодействия формируется внешняя сфера, состоящая из заряженных частиц – ионов. Природа ионов (катионы или анионы) определяется знаком заряда внутренней сферы, так как внешняя сфера должна компенсировать заряд внутренней сферы.

ПРИМЕР:

$K^+Fe^{2+}[Fe^{3+}(CN)_6]^{3-}$ – гексацианоферрат (III), калия, железа (II), где $z = +3 + [6 \cdot (-1)] = -3$. Поскольку внутренняя сфера заряжена отрицательно, то вокруг нее ориентируются катионы, в данном случае K^+ и Fe^{2+} , которые связываются с ней ионным типом химической связи.

2.2. Номенклатура комплексных соединений

Комплексообразователями (М) могут выступать почти все элементы периодической системы [2], включая VIII-A, которые имеют свободные атомные орбитали и могут исполнять роль акцепторов электронных пар. Чаще всего – это поливалентные или амфотерные металлы, но могут быть и другие: щелочные металлы, галогены, азот, бор и т.п. Около каждого комплексообразователя обычно координируется такое количество лигандов, которое соответствует валентности комплексообразователя и оно, чаще всего, определяется статистическим правилом: $Кч. \approx \text{валентность (М)} \times 2$

Это правило не является строгим и соблюдается, в основном, если лиганды – нейтральные молекулы или однозарядные ионы. Принципиально количество лигандов может быть: 2, 4, 6, 8, 10, 12. В отдельных случаях встречаются и нечетные значения: 3 или 5.

В качестве **лигандов** могут выступать анионы различных кислот, радикалы, а также полярные или сложные неорганические или органические молекулы, обладающие неподеленными электронными парами или достаточно подвижными электронными парами π - связей. В составе комплексов лиганды имеют соответствующие названия.

ПРИМЕР 4.

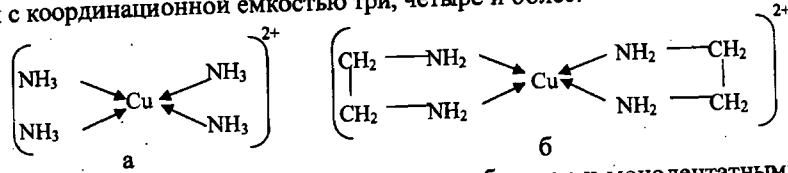
Ионы	Названия	Ионы	Названия	Молекулы	Названия	Молекулы	Названия
I ⁻	иодо	OH ⁻	гидроксо	N ₂	дiazот	CO	карбонил
Cl ⁻	хлоро	CN ⁻	циано	N ₂ H ₄	гидразин	NO	нитрозил
CO ₃ ²⁻	карбонато	NCS ⁻	тиоцианато	NH ₃	аммин	C ₂ H ₄	этилен
C ₂ O ₄ ²⁻	оксалато	NO ₂ ⁻	нитро	H ₂ O	аква	C ₅ H ₅ N	пиридин
S ²⁻	тио	O ²⁻	оксо	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂			этилендиамин

При образовании двухцентровых связей в лиганде можно выделить донорные центры (обычно атомы O, N, S, Cl или кратные связи). Многоцентровое связывание происходит за счет π -системы ароматических и гетероароматиче-

ских лигандов. Число донорных центров в лиганде может быть различным и оно определяет его **координационную емкость** или **дентатность**.

Монодентатные (а) лиганды используют в качестве донорного один атом и могут занимать только одно координационное место около центрального атома. К ним относят, например NH_3 , H_2O , CO или Cl^- , I^- , OH^- .

К **бидентатным** (б) относят органические молекулы: этилендиамин, анион щавелевой кислоты и другие, кислородсодержащие анионы. Известны также ионы с координационной емкостью три, четыре и более.



Кислородсодержащие ионы могут как би-, так и монодентатными. Некоторые многоатомные лиганды могут образовывать химические связи с комплексообразователем через разные атомы: NCS^- или SCN^- , CN^- или NC^- , их называют **амбидентатными**.

Прочные комплексы, образованные двухзарядными ионами металлов, называют **комплексонами** (например, этилендиаминтетрауксусной кислоты натриевая соль - NaЭДТА).

В зависимости от вида комплексообразователя и окружающих его лигандов, внутренняя сфера может иметь **отрицательный заряд** - **анионный комплекс**, **положительный заряд** - **катионный комплекс** или **нулевой заряд**.

Таким образом, координационные соединения могут содержать:

- 1) **катионные комплексы** - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^+$, в этом случае название комплексообразователя - *русское*: тетраамминмеди (II), тетрагидросоциакваалюминия (III), соответственно;
- 2) **анионные комплексы** - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Au}(\text{Cl})_4]^-$, в этом случае название комплексообразователя - *латинское*: гексацианоферрат (III), тетрахлороаурат (III), соответственно;
- 3) **нейтральные комплексы** - $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$ - пентакарбонилжелезо (0), тетракарбонилникель (0), соответственно, $[\text{Cu}_2^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2^0(\text{CH}_3\text{COO})_4^-]^0$ - тетраацетодиаквадимеди (II).

Названия координационных соединений начинаются с конца комплекса, то есть с названия координационного числа последнего лиганда, затем следует название самого лиганда, затем название комплексообразователя, его валентности, а затем только название внешней сферы (аниона или катиона) при его наличии:

$\text{K}_1, \text{L}_1, \text{K}_2, \text{L}_2, \dots, \text{M}$, (валентность M), название внешней сферы

ПРИМЕР 2.

$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{I})_4]$ - тетраиодомеркурат (II) калия;
 $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_4]$ - тетрахлороплатинат (II) водорода;

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_3$ - нитрат диамминомоноаквамонопиридинкобальта (III).

Если в названии самого лиганда уже имеются префиксы «ди», «три» и т.д., то координационное число лиганда обозначают префиксами «бис», «трис» и т.д.

ПРИМЕР 3.

Гидроксид бис (этилендиамин) меди (II): $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$, гидроксид трис (этилендиамин) кадмия (II): $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3(\text{OH})_2$.

Координационные соединения, в которых лиганды связывают между собой два или более центральных атома (иона), называются **би- или полиядерными**. Комплексы, в состав которых входит два и более комплексообразователя, связанных между собой химическими связями, называются **кластерами**.

ПРИМЕР 4.

$[\text{Cu}_2^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2^0(\text{CH}_3\text{COO})_4^-]^0$ - тетраацетодиаквадимеди (II),
 $[\text{Co}_2^0(\text{CO})_8]^0$ - октакарбонилдикообальт.

2.3. Изомерия координационных соединений

Многообразие координационных соединений обусловлено образованием **изомеров** - соединений одинаковых по составу, но отличающихся расположением лигандов вокруг центрального атома. Изомерия может быть как с изменением состава внутренней сферы и строения лигандов, так и без нее. Наиболее часто встречаются следующие виды изомерии:

- **гидратная изомерия** - обусловлена различным расположением молекул воды и анионных лигандов между внутренней и внешней сферами.

ПРИМЕР:

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ существует по крайней мере в трех изомерных формах:
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - гексааквахрома (III) хлорид - фиолетового цвета,
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - моногидрат хлоропентааквахрома (III) хлорид - синезеленого цвета,
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - дигидрат дихлоротетрааквахрома (III) хлорид - зеленого цвета.

Все эти изомеры, при действии на них AgNO_3 образуют разное количество хлорида серебра: фиолетовое соединение - выделяет в осадок весь хлор, синезеленое - 2/3, а зеленое - только 1/3 хлора, имеющегося в соединении.

- **ионизационная изомерия** характеризуется различным распределением ионов между внешними и внутренними сферами комплексных соединений и, как следствие этого, различным характером диссоциации на ионы. Например, для соединения $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ известны два изомера: $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ - краснофиолетового цвета и $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ - красного цвета.

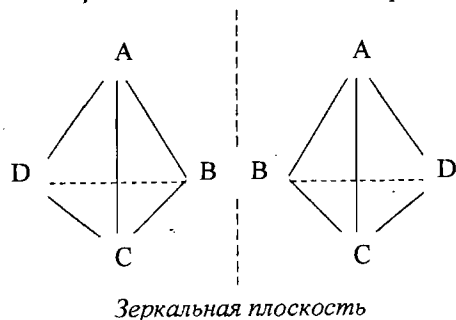
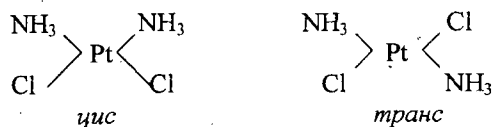
- **координационная изомерия** - заключается в различном распределении лигандов во внутренних координационных сферах. По-разному взаимодействуют с

AgNO_3 два изомера – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$. Первое соединение дает осадок $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, а второе – осадок $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

- **геометрическая изомерия** - (цис-транс изомерия) состоит в различном пространственном расположении лигандов вокруг центрального атома. Так, в виде двух изомерных форм, отличающихся друг от друга рядом свойств, существует, например дихлородиаммин платина $[\text{Pt}^{2+}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^\ominus$.

- **оптическая изомерия** - оптическая изомерия характеризуется способностью вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света. Два изомера отличаются друг от друга направлением вращения плоскости поляризации: один называют правым, другой – левым изомером.

Правые и левые изомеры оказываются зеркальными изображениями друг друга и не могут быть совмещены в пространстве. Примером может служить тетраэдрический комплекс с четырьмя разными лигандами, для которого существуют два изомера, отличающиеся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение (энантиомеры).



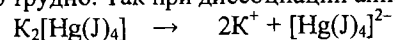
существуют два изомера, отличающиеся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение (энантиомеры).

- **структурная изомерия**. Структурными называют такие координационные изомеры, в которых происходит изменение симметрии самой координационной сферы, например, способность переходить из плоской квадратной - dsp^2 в тетраэдрическую - sp^3 .

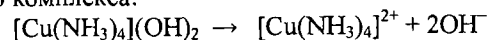
2.4. Устойчивость координационных соединений в растворах

Химические свойства комплексного иона с известной электронной конфигурацией и геометрическим строением определяются их способностью к превращениям и скоростью, с которой эти превращения могут происходить. Все эти факторы зависят от устойчивости внутренней сферы комплекса.

При реакциях диссоциации внутренняя сфера комплекса не распадается на составные компоненты, поэтому, часто, комплексообразователь в растворе обнаружить достаточно трудно. Так при диссоциации анионного комплекса:



в растворе присутствуют только катионы калия и сам комплексный анион, а в случае катионного комплекса:



в растворе присутствуют только комплексный катион и анионы внешней сферы. В обоих случаях катион комплексообразователя аналитическими методами обнаружить не удастся.

Внутренняя сфера комплекса является относительно устойчивой структурой и способна распадаться на свои составляющие лишь под воздействием сильно полярных соединений, кислот или щелочей:

Способность внутренней сферы к распаду характеризуется константой нестойкости ($K_{\text{нест.}}$):

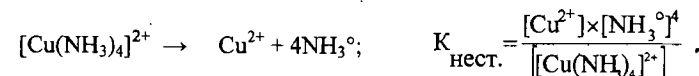
$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^{K_{\text{ч}}} \dots}{[\text{M}(\text{L})_{K_{\text{ч}}}]}$$

где $[\text{M}]$ - концентрация ионов комплексообразователя, моль/л;

$[\text{L}]^{K_{\text{ч}}}$ - концентрация лигандов данного вида в степени его координационного числа, моль/л;

$[\text{M}(\text{L})_{K_{\text{ч}}}]$ - концентрация самого комплекса, моль/л.

ПРИМЕР:



Значения констант нестойкости приводятся в приложении (стр. 50). Диссоциация самого комплексного иона может происходить ступенчато, при этом лиганды постепенно удаляются из состава внутренней сферы [3].

3. Химическая связь в координационных соединениях

Образование *химической связи в координационных соединениях* объясняется с использованием методов валентных связей (МВС) и молекулярных орбиталей (ММО), а также теории кристаллического поля. Рассмотрим некоторые из них.

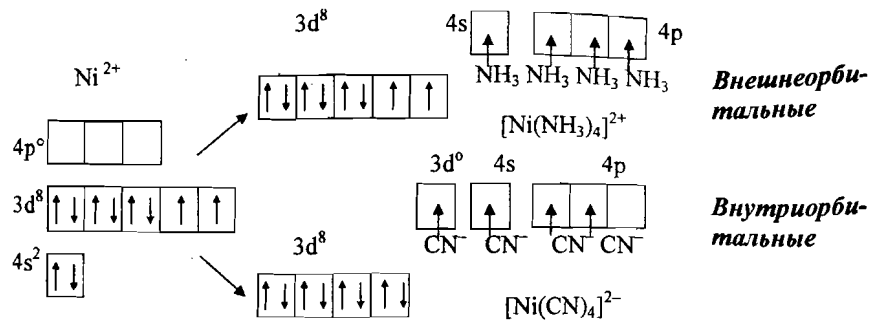
3.1. Метод валентных связей (МВС)

В основу метода МВС положено допущение, что координационный ион (соединение) образуется по донорно-акцепторному механизму за счет

неподеленных электронных пар лигандов (доноров) и свободных гибридных орбиталей иона комплексообразователя (акцептора).

Вакантные атомные орбитали (АО) комплексообразователя, число которых соответствует координационному числу комплексообразователя, переходят в гибридное состояние и располагаются вокруг него таким образом, чтобы электронные пары лигандов находились как можно дальше друг от друга.

Каждому виду гибридизации соответствует своя структура комплекса. Если же комплексообразователь имеет d- АО, заполненные электронами, то по-

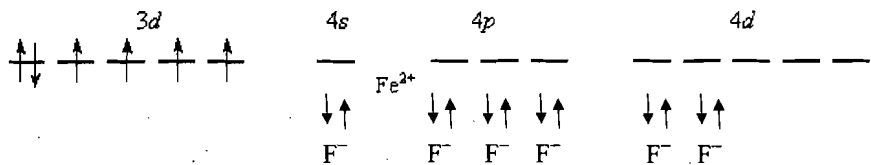


ведение электронов - различно: они либо не участвуют в образовании химической связи, либо спариваются.

В первом случае образуются **внешнеорбитальные** комплексы, во втором, освободившиеся АО, также переходят в гибридное состояние и образуются **внутриорбитальные** комплексы. Форма молекул координационных соединений зависит от вида комплексообразователя и характера окружающих его лигандов.

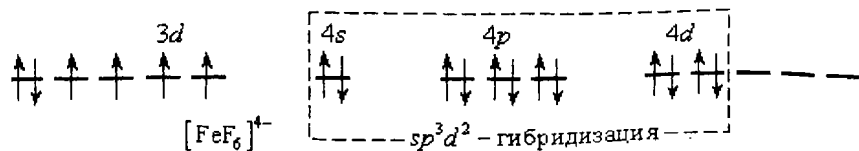
Изучение магнитных свойств комплексов показало, что они могут обладать как диамагнитными, так и парамагнитными свойствами.

Образование парамагнитного иона $[FeF_6]^{4-}$ можно представить так. Свободный ион Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^6$ и следующее распределение электронов по орбиталям:



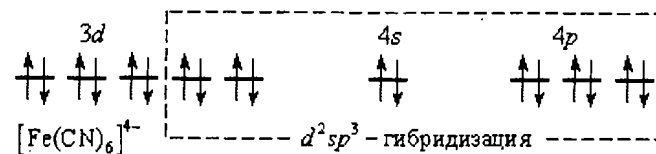
ных пар на вакантные sp^3d^2 -гибридные орбитали иона Fe^{2+} .

Четыре неспаренных электрона иона Fe^{2+} , при этом, сохраняются и обуславливают высокий спин иона $[FeF_6]^{4-}$. Так как число неспаренных электронов в комплексе и свободном ионе Fe^{2+} не изменяется, то комплекс $[FeF_6]^{4-}$ называется **высокоспиновым**.



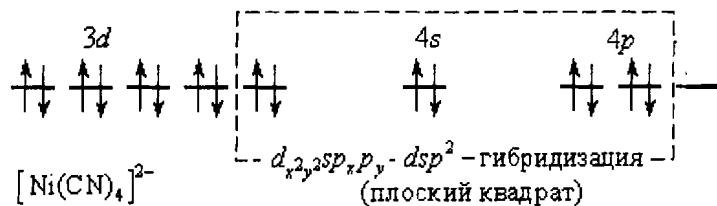
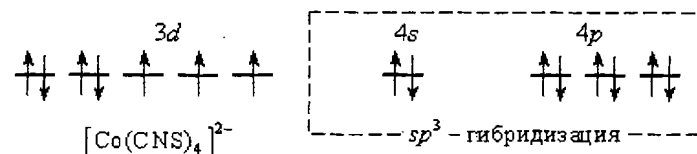
Ионы CN^- значительно сильнее взаимодействуют с ионом железа (II), следствием чего является спаривание d-электронов центрального иона и образование **низкоспинового** комплекса $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с d^2sp^3 -гибридизацией.

Такой тип гибридизации комплекса соответствует октаэдрической форме молекулы.



Аналогично можно представить образование и других комплексных ионов: так роданидный комплекс кобальта оказывается также высокоспиновым и представляет собой тетраэдр, а цианидный комплекс никеля - низкоспиновым и соответствует плоскому квадрату.

Комплексообразователем может быть не только положительный ион металла, но и металл в нулевой степени окисления, например, в карбонилах металлов - соединениях с общей формулой $[M(CO)_n]$. Связь в таких соединениях



можно объяснить с позиций МВС в рамках ПРАВИЛА 18 ЭЛЕКТРОНОВ: **устойчивы такие карбонилы, в которых все d-, s- и p-орбитали металла заполнены электронными парами.**

Так, стабильными оказываются карбонилы $[Cr(CO)_6]$, $[Fe(CO)_5]$, $[Ni(CO)_4]$. У пентакарбила железа $[Fe(CO)_5]$ - d^1sp^3 -гибридизация. Если же металл имеет нечетное число электронов, то карбонилы димерны: $[Mn(CO)_5]_2$, $[Co(CO)_4]_2$.

МВС объясняет возникновение различных форм молекул, но не объясняет причину, по которой идет или не идет спаривание электронов d-АО. В частности, остается неясным, почему происходит спаривание электронов у иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и не происходит у $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ и т.п.

Согласно теории, лиганды условно подразделяются на:
- **лиганды слабого поля**, не влияющие на спаривание электронов d-оболочки комплексообразователя и образующие внешнесферные **непрочные** комплексы.

Лиганды этого типа, такие как: I^- , Br^- , Cl^- , SCN^- , F^- , OH^- , H_2O , NH_3 , образуют слабое электростатическое поле с ионом комплексообразователя. Такие лиганды не способствуют спариванию электронов на d-орбиталях. В результате этого, они оказываются на 4s и 4p-орбиталях, образуя sp^3 тип гибридизации, соответствующий тетраэдрической форме молекул.

- **лиганды сильного поля**, способствующие спариванию электронов d-орбитали комплексообразователя, образуют внутрисферные прочные комплексы. К ним относят: CN^- (характер связи с центральным атомом), NO_2^- , CN^- , CO^- . Этот тип лигандов образует сильное электростатическое поле с центральным ионом, обусловленное не только величиной заряда, но и дипольным моментом. В комплексе: $[Ni(CN)_4]^{2-}$ лиганды оказываются на 3d, 4s и 4p-орбиталях, образуя dsp^2 тип гибридизации, соответствующий квадратной структуре аниона.

3.2. Основы теории кристаллического поля лигандов

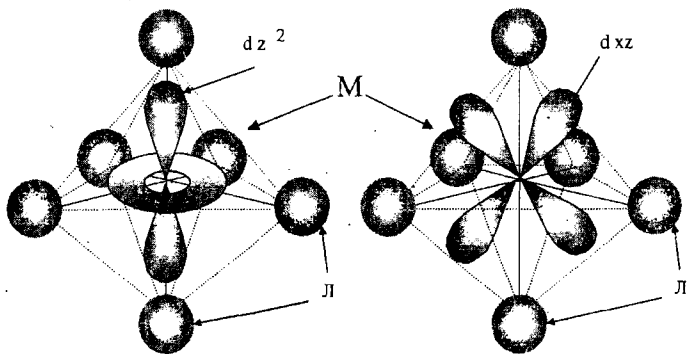
3.2.1. Стабильность комплексов

Теория кристаллического поля рассматривает лиганды, как точечные электрические заряды, образующие вокруг центрального иона электростатическое поле.

Основные положения теории сводятся к следующему:

1) Химическая связь между М и Л является либо ионной – $[CoCl_4]^{2-}$, либо ион-дипольной $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

2) Лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников в виде точечных, неподвижно закрепленных зарядов.



3) Лиганды создают вокруг себя электростатическое поле, которое способствует расщеплению энергии d-подуровней.

4) Энергия новых подуровней зависит от симметрии в расположении лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое и т.п.).

Если атом окружен равномерным электростатическим полем отрицательных частиц, то d-АО будут испытывать сильное воздействие и их энергия

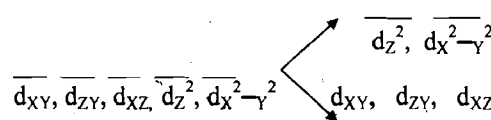
повысится. Воздействие будет тем сильнее, тем ближе к d-орбитали находится внешний заряд.

Орбитали, направленные непосредственно к лигандам - (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) будут обладать более высокой, а расположенные в промежутках - (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}), более низкой энергией. То есть в октаэдрическом поле лигандов d орбитали расщепляются на две группы: трехкратно вырожденные (с равным значением энергии) – t_{2g} и двукратно вырожденные – e_g .

Разница в энергии этих подуровней называется **параметром расщепления**

$$\Delta = E(e_g) - E(t_{2g}).$$

Величина Δ :

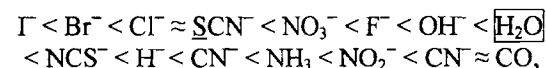


1) зависит от силы электростатического взаимодействия, чем больше заряд комплексообразователя, тем сильнее притяжение лигандов, тем

больше они влияют на расщепление (больше значение Δ),

2) увеличивается от элементов с низкой массой к элементам с высокой массой.

Влияние лигандов на величину параметра расщепления увеличивается в ряду:



где молекулы воды и аммиака – полярны, подчеркнуты координационные центры, поэтому цианид-ион занимает два места из-за различного характера связи с комплексообразователем.

Все лиганды, по степени воздействия на орбитали центрального атома делятся на **лиганды сильного** и **лиганды слабого** поля. В указанном ряду, линия раздела лигандов проходит по молекуле воды: слева – слабого поля, справа – сильного поля.

Лиганды сильного поля создают параметр расщепления больше, чем энергия, необходимая на спаривание электронов, поэтому электроны будут спариваться и комплекс станет **внутриорбитальным**. Лиганды слабого поля создают энергию расщепления меньшую, чем энергия спаривания, поэтому его не произойдет и комплекс окажется **внешнеорбитальным**.

Квантово-механическая теория требует, чтобы при полном заполнении электронами новых энергетических подуровней общая энергия комплексообразователя осталась бы без изменений $3/5\Delta \times 4 - 2/5\Delta \times 6 = 0$. Размещение каждого электрона из 6 возможных на d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} вызывает уменьшение энергии на величину, равную $2/5\Delta$, а размещение на d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, вызывает увеличение энергии на $3/5\Delta$.

Изменение энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) представлено в таблице. Из таблицы следует, что увеличение числа электронов

Лиганды слабого поля						Лиганды сильного поля					
d_{xy}	d_{zy}	d_{xz}	d_z^2	$d_{x^2-y^2}$	ЭСКП	d_{xy}	d_{zy}	d_{xz}	d_z^2	$d_{x^2-y^2}$	ЭСКП
↑					0,4	↑					0,4
↑					0,8	↑					0,8
↑					1,2	↑					1,2
↑	↑				0,6	↑↓	↑				1,6
↑	↑	↑			0	↑↓	↑↓	↑			2,0
↑↓	↑	↑	↑		0,4	↑↓	↑↓	↑↓			2,4
↑↓	↑↓	↑	↑	↑	0,8	↑↓	↑↓	↑↓	↑		1,8
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1,2	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1,2
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	0,6	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	0,6
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

на орбиталях с низкой энергией усиливает энергию стабилизации, а появление электронов на АО с высоким потенциалом – снижает ее, как в случае лигандов слабого, так и сильного поля. Тем не менее, во втором случае этот процесс более стабилен и ЭСКП выше.

ПРИМЕР:

Расчет энергии лигандов слабого поля: $-2/5 \times 5 + 3/5 \times 4 = 0,4$; $-2/5 \times 4 + 3/5 \times 4 = 0,8$; $-2/5 \times 3 + 3/5 \times 4 = 1,2$; $-2/5 \times 3 + 3/5 \times 3 = 0,6$; $-2/5 \times 3 + 3/5 \times 2 = 0$; $-2/5 \times 2 + 3/5 \times 2 = 0,4$; $-2/5 + 3/5 \times 2 = 0,8$; $+3/5 \times 2 = 1,2$; $+3/5 = 0,6$; 0 .

Расчет энергии лигандов сильного поля: $-2/5 \times 5 + 3/5 \times 4 = 0,4$; $-2/5 \times 4 + 3/5 \times 4 = 0,8$; $-2/5 \times 3 + 3/5 \times 4 = 1,2$; $-2/5 \times 2 + 3/5 \times 4 = 1,6$; $-2/5 + 3/5 \times 4 = 2,0$; $+3/5 \times 4 = 2,4$; $+3/5 \times 3 = 1,8$; $+3/5 \times 2 = 1,2$; $+3/5 = 0,6$; 0 .

3.2.2. Окраска комплексов.

Окраска является отличительной особенностью значительной части координационных соединений [4]. В растворах окраска обусловлена ассоциацией с молекулами растворителя, который проявляет свойства донора по отношению к металлу – акцептору электронных пар. Так, например, ионы меди в присутствии воды приобретают голубую окраску, а в концентрированной серной кислоте – бесцветны, так как кислота – обезвоживающий агент. В жидком аммиаке Cu^{2+} – ультрамаринные.

Комплексы поливалентных металлов с высокой валентностью, обладают яркой окраской, если они поглощают энергию в видимой части спектра: Cr^{+6} – ярко-желтый; Mn^{+7} – ярко-пурпурный. Видимая окраска соединения соответствует дополнительному цвету по отношению к цвету поглощаемых лучей; дополнительный цвет остается в сплошном спектре после того, как из него удален какой-либо спектральный цвет. Если же поглощаемая энергия слишком велика (ультрафиолетовая часть спектра) или слишком мала (инфракрасная), то соединение кажется бесцветным или белым.

Спектральная область поглощаемого света	λ , нм	Соединение	Окраска
Ультрафиолетовая	<400	$[Al(OH)_4]^-$	Бесцветная
Фиолетовая	410		Лимонно-желтая
Синяя	430	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	Желтая
Голубая	480	$[Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$	Оранжевая
Зелено-голубая	500	$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	Красная
Зеленая	530	$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	Пурпурная
Лимонно-желтая	560	$цис-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	Фиолетовая
Желтая	580	$[Co(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	Синяя
Оранжевая	610	$транс-[Co(en)_2 Br(NCS)]^+$	Голубая
Красная	680	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	Зелено-голубая
Пурпурно-красная	720	$транс-[Co(en)_2 Br_2]^+$	Зеленая
Инфракрасная	>720	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	Бесцветная

Теория кристаллического поля позволяет объяснить появление окраски у кристаллов комплексов и их растворов. Если пропускать через раствор или кристаллы комплекса свет с изменяющейся длиной волны и регистрировать при этом интенсивность поглощения света, то можно получить зависимость внутренней оптической плотности от длины волны светового потока.

Фотоны света, проходя через раствор, взаимодействуют с электронами комплексообразователя, находящимися на низших энергетических уровнях, передают им свою энергию, заставляя электроны переходить на орбитали с более высокой энергией. Например, раствор $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, вызывает переход электрона с d_{xy} , d_{zy} , d_{xz} на d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$. Таким образом, часть энергии светового потока поглощается, а часть – вызывает появление дополнительного цвета. За счет появления полосы поглощения с максимумом ≈ 500 нм поглощается зеленовато-желтая часть спектра, поэтому раствор приобретает фиолетовую окраску. Кроме того, окраска комплексов зависит от типа лигандов. Так $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ окрашен в светло-голубой, а $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в ярко-синий.

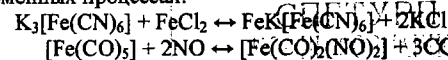
Сила поля лигандов вызывает спаривание или не спаривание электронов, а следовательно, теория может объяснить наличие пара- или диамагнитных свойств комплексов.

4. Химические свойства комплексных соединений

Координационные соединения могут участвовать во всех типах химических реакций, в соответствии с их способностью к диссоциации и значением константы нестойкости.

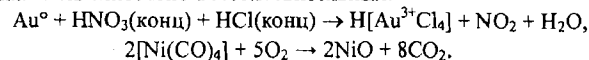
ПРИМЕР:

В обменных процессах:



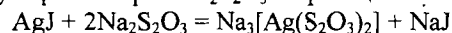
799183

или в окислительно-восстановительных:

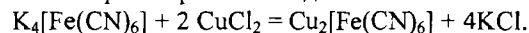


Чем больше константа нестойкости, тем менее прочным является данный комплекс. Образование прочных комплексных ионов может быть использовано для растворения трудно растворимых электролитов. Концентрация ионов в растворе определяется величиной произведения растворимости такого электролита. Добавляя в раствор вещества, образующие с одним из его ионов комплексное соединение, можно во многих случаях достичь растворения осадка за счет комплексообразования. Добиться этого тем легче, чем больше величина произведения растворимости и чем меньше константа нестойкости комплексного иона.

Например, хлорид серебра AgCl растворяется в избытке аммиака, образуя $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Менее растворимый AgI в аммиаке практически не растворим, но растворяется в тиосульфате натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по реакции



поскольку $K_{\text{неуст}} [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ на несколько порядков меньше $K_{\text{неуст}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. При этом комплексные ионы участвуют в реакциях обмена с образованием более прочного или менее растворимого соединения:



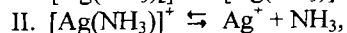
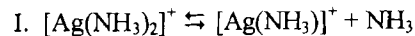
Более подробно химические свойства комплексных соединений рассмотрены в лабораторном практикуме по качественному анализу [6].

4.1. Равновесия в системах, содержащих комплексные соединения [7]

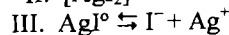
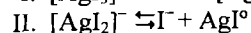
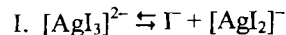
Координационные соединения с внешней сферой, как и все соли, являются сильными электролитами. Их диссоциация имеет свои особенности. Так, например, в растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ содержатся ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и Cl^- , а в растворе $\text{H}_2[\text{AgI}_3]$ – ионы H^+ и $[\text{AgI}_3]^{2-}$.

Тем не менее, в растворах этих соединений, применяя более точные и чувствительные методы, можно обнаружить малую концентрацию ионов Ag^+ из $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и, соответственно, Ag^+ из $[\text{AgI}_3]^{2-}$, возникающих в процессе ступенчатой диссоциации самой комплексной частицы.

При диссоциации иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ устанавливаются следующие равновесия:



а равновесия, устанавливающиеся при ступенчатой диссоциации иона $[\text{AgI}_3]^{2-}$, имеют вид



Устойчивые комплексные ионы значительно различаются по способности диссоциировать на составные части. Диссоциация достаточно устойчивых комплексных ионов, как и диссоциация слабых электролитов, может быть количе-

ственно охарактеризована константами равновесий, которые называются ступенчатыми константами нестойкости ($-\lg(K_{\text{H}}) = \text{p}K_{\text{H}}$ см. приложение).

Чем большую устойчивость проявляет комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости, и наоборот¹⁾. Произведение ступенчатых констант нестойкости равно общей константе нестойкости, индекс которой показывает, из каких множителей она образовалась.

ПРИМЕР 1.

выражения ступенчатых и общих констант нестойкости рассмотренных выше равновесий и их обозначения для иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1,2 \cdot 10^{-4}, \quad \text{p}K_2 = 3,92.$$

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} = 4,8 \cdot 10^{-4}, \quad \text{p}K_1 = 3,32.$$

$$K_{1-2} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}, \quad \text{p}K_{1-2} = 7,24.$$

Величины, обратные константам нестойкости комплексных частиц, называются константами устойчивости (константами образования). Так, общая константа устойчивости иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ составляет

$$K_{\text{уст}} = 1 / K_{1-2} = 1 / (5,8 \cdot 10^{-8}) = 1,7 \cdot 10^7$$

Константы нестойкости комплексных ионов являются мерой их относительной устойчивости, подобно тому как константы диссоциации слабых электролитов являются мерой их относительной силы. Сопоставляя константы нестойкости двух одноптипных комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{HgI}_4]^{2-}$, приходим к выводу, что второй комплекс $K_{1-4} = 1,5 \cdot 10^{-30}$ значительно устойчивее первого $K_{1-4} = 9,3 \cdot 10^{-13}$.

ПРИМЕР 2.

Ион:	$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
K_{1-2} :	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$

В этом случае, наименее устойчивым из этих ионов является первый, а наиболее устойчивым – последний. Очевидно также, что при одной и той же концентрации комплексного соединения (в моль/л) концентрация ионов Ag^+ выше в растворе первого соединения.

Зная константы нестойкости комплексного иона и его концентрацию, можно приближённо вычислить концентрацию молекул и менее сложных ионов, являющихся продуктами его ступенчатой диссоциации.

ПРИМЕР 3

Вычислить концентрацию аммиака, ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ и Ag^+ в 0,8 растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Решение. Исходя из выражения

¹⁾ Для создания единой и удобной нумерации констант в процессе ступенчатой диссоциации комплексной частицы, обычно содержащей от одного до шести, а иногда и более лигандов, принята система обозначений, согласно которой индекс константы соответствует числу лигандов, находящихся во внутренней сфере комплексной частицы. Таким образом, в равновесиях (1) отрыву первого лиганда от иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ соответствует константа K_2 , а от иона $[\text{AgI}_3]^{2-}$ – K_3 .

$K_2 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3] / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 1,2 \cdot 10^{-4}$,
 где $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 0,8$ моль/л, принимая, что последующей диссоциацией иона можно пренебречь, находим
 $[\text{NH}_3] \approx [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,8} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
 Для приближённого вычисления Ag^+ исходим из выражения
 $K_1 = [\text{Ag}^+][\text{NH}_3] / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = 4,8 \cdot 10^{-4}$
 и, учитывая, что $[\text{NH}_3] \approx [[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$, находим
 $[\text{Ag}^+] \approx K_1 = 4,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

ПРИМЕР 4.

Вычислить концентрацию ионов и нейтральных частиц $[\text{AgI}_2]^-$, AgI , Ag^+ и Γ^- в 1,5 М растворе $\text{K}_2[\text{AgI}_3]$. Логарифмы ступенчатых констант нестойкости: $\text{p}K_3$, $\text{p}K_2$ и $\text{p}K_1$ (см. приложение).

Решение. Пользуясь первой ступенью диссоциации комплекса $[\text{AgI}_3]^{2-}$ и, пренебрегая последующими ступенями, можно принять, что концентрации полученных ионов Γ^- и $[\text{AgI}_2]^-$ приблизительно равны. В таком случае
 $[\Gamma^-] \approx [[\text{AgI}_2]^-] = \sqrt{K_3 C} = \sqrt{(1,15 \cdot 10^{-2} \cdot 1,5)} = 1,3 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Концентрация нейтральных молекул AgI определяется значением второй константы нестойкости K_2 :

$$K_2 = [\text{AgI}][\Gamma^-] / [[\text{AgI}_2]^-] \approx [\text{AgI}] = 6,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

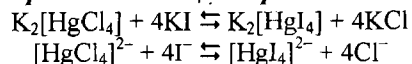
а для вычисления концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$ используется значение

$$K_1 = [\text{Ag}^+][\Gamma^-] / [\text{AgI}] = 2,6 \cdot 10^{-7}.$$

Заменив $[\Gamma^-] = 1,3 \cdot 10^{-6}$, находим

$$[\text{Ag}^+] = (2,6 \cdot 10^{-7} \cdot 6,9 \cdot 10^{-6}) / (1,3 \cdot 10^{-1}) = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Сопоставление констант нестойкости одноступенчатых комплексов позволяет в ряде случаев определить *направление смещения равновесия*. Так, в реакции



равновесие практически полностью смещается в сторону более устойчивого комплексного иодида.

Зная константы нестойкости комплексных ионов, а также значения ПР некоторых малорастворимых солей, можно определить возможность смещения равновесия в сторону их образования. При этом возможно разрушение комплексных ионов.

ПРИМЕР 5.

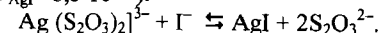
В координационном соединении типа $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ под действием кислой среды (HCl или H_3PO_4), произойдет разрушение комплекса и образование малорастворимого AgCl или Ag_3PO_4 , поскольку концентрация ионов Ag^+ более чем достаточна для достижения $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $\text{ПР}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 10^{-18}$, благодаря чему при добавлении хлорид или ортофосфат – ионов к $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} + 2\text{NO}_2^-$, полученная малорастворимая соль, выпадает в осадок.

ПРИМЕР 6.

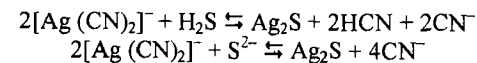
Аммиачный комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ при достаточном избытке аммиака устойчив по отношению к хлорид-ионам, но разрушается при действии бромид-ионов: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr} + 2\text{NH}_3$, так как $\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$, что значительно меньше ПР_{AgCl} .

ПРИМЕР 7.

Тиосульфатный комплекс при сравнительно небольшом избытке тиосульфат-ионов устойчив по отношению к бромид-ионам, но разрушается при добавлении иодид-ионов ($\text{ПР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$):



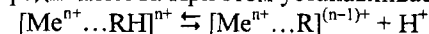
Цианидный комплекс разрушается лишь при действии H_2S или растворимых сульфидов:



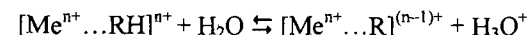
с образованием ничтожно мало растворимого Ag_2S ($\text{ПР} = 6,3 \cdot 10^{-50}$).

4.2. Кислотно-основные равновесия в растворах комплексных соединений

Если к центральному иону Me^{n+} присоединяется протонсодержащий лиганд $\text{R}-\text{H}$, то возникающие при этом силы отталкивания между одноимённо заряженными центральным ионом и протоном приводят к ослаблению связи между протоном и радикалом R . При этом устанавливается равновесие

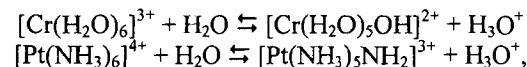


или, по Бренстеду,

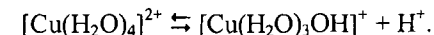


в котором принимают участие основания и кислоты, сопряжённые друг с другом. Лиганды RH могут быть H_2O , NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , органические амины CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и многие другие протонсодержащие молекулы.

Таким образом, комплексные частицы – катионы с протонсодержащими лигандами – представляют собой катионные кислоты, как это видно из протолитических равновесий



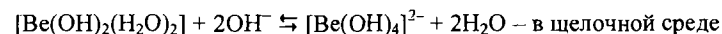
а сопряжённые с ними частицы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2]^{3+}$ выполняют в обратном процессе функцию катионных оснований. Переходя к конкретным представителям таких соединений, можно ограничиться рассмотрением аквакомплексов, называемых также кристаллогидратами. Кислая среда раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обусловлена равновесием

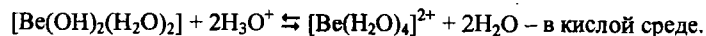


Аналогичные равновесия устанавливаются и в растворах $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и других аквакомплексов.

Кислотно-основными равновесиями и направлением их смещения в зависимости от характера среды объясняется поведение многих амфотерных гидроксидов, которые следует в этом случае представить в виде координационно-насыщенных соединений.

ПРИМЕР:

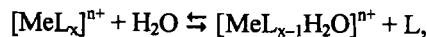




4.3. Гидратационные равновесия в растворах комплексных соединений

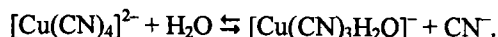
Гидратационные равновесия являются результатом обменного взаимодействия лигандов комплекса с молекулами воды. В случае неводных растворителей они получили название сольватационных равновесий.

Для комплекса, образованного центральным ионом Me^{n+} и нейтральными лигандами, гидратационное равновесие может быть выражено следующей схемой:

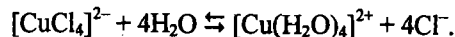


где x – координационное число иона Me^{n+} .

Характер смещения этого равновесия определяется соотношением прочности связей $\text{Me}^{n+} - \text{L}$ и $\text{Me}^{n+} - \text{H}_2\text{O}$. В случае весьма прочных комплексов, например $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ гидратационные равновесия можно считать практически полностью смещёнными влево:



В случае же малоустойчивого комплекса происходит значительный сдвиг равновесия вправо, как это и имеет место при растворении $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$, образующего в воде голубой раствор, характерный для иона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$:



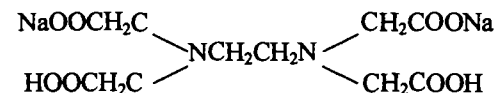
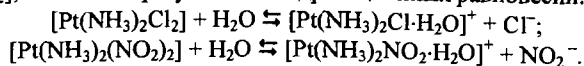
Гидратационные равновесия, очевидно, тесно связаны с равновесиями, которые устанавливаются при диссоциации самого комплекса на составные части¹.

5. Основные направления использования комплексных соединений в природе, науке и технике

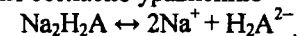
5.1. Комплексонометрия – количественный анализ

Комплексонометрия или комплексонометрическое титрование – метод количественного определения ионов металлов, широко применяемый в аналитической химии. Комплексонометрическое титрование основано на применении специальных органических реактивов – **комплексонов**. Наиболее широкое применение получила динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

¹ Незначительная молярная электропроводность (порядка $1-2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$) некоторых комплексных соединений типа неэлектролитов, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$, и является результатом гидратационных равновесий:



Это соединение имеет техническое название «Трилон Б» или комплексон III, его состав можно выразить сокращенной формулой $\text{Na}_2\text{H}_2\text{A}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где А – кислотный остаток этилендиаминтетрауксусной кислоты. Диссоциация соли в водном растворе происходит согласно уравнению

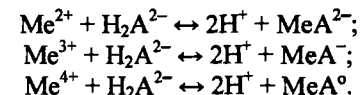


где H_2A^{2-} – является малодиссоциирующим соединением.

Трилон Б содержит наряду с карбоксильными группами еще и третичные аминогруппы, поэтому он считается не только органической кислотой, дающей соли с различными катионами, но и комплексообразующим веществом. Комплексон III образует со многими катионами достаточно прочные и растворимые в воде внутрикомплексные соли. Последние получают в тех случаях, когда катион металла замещает атомы водорода функциональных групп органического соединения и одновременно взаимодействуют с другими группами посредством координационной связи.

Трилон Б образует внутрикомплексное соединение с каким-нибудь катионом путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и одновременного взаимодействия катиона с атомами азота аминогрупп (за счет координационной связи).

Реакция взаимодействия трилона Б с металлами выражается уравнениями следующего вида:

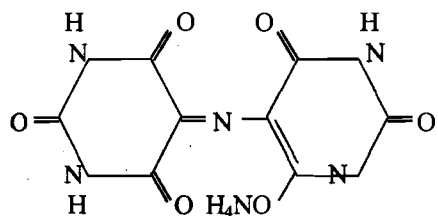


При расчете концентрации ионов металлов в растворах необходимо учитывать количества моль-эквивалентов веществ, участвующих в реакциях, а следовательно, молярную массу эквивалентов участников реакции. Молярная масса эквивалента [8] катиона металла любой валентности равна половине молярной массы данного металла, согласно приведенным уравнениям. Увеличение концентрации водородных ионов способствует диссоциации внутрикомплексных соединений. Связывание ионов водорода с помощью основных буферных растворов облегчает их образование.

В объемном анализе комплексон III применяется для определения магния, кальция и других, преимущественно щелочно-земельных, металлов, а также ионов редкоземельных элементов, ионов марганца, цинка, меди, никеля, алюминия и многих других металлов. Комплексонометрическое определение элементов проводится как методом прямого, так и методом обратного титрования, что значительно расширяет его возможности.

В качестве индикаторов применяются вещества, образующие комплексные окрашенные соединения с ионами металлов, менее прочные, чем комплекс металла с трилоном Б.

При титровании комплексон сначала реагирует со свободными ионами металла, а затем с теми, которые были связаны с индикатором. Таким образом, при введении эквивалентного количества трилона происходит высвобождение индикатора и изменение окраски раствора. В качестве индикаторов, образую-



Аммония пурпурат (мурексид)

щих с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексные соединения, применяются некоторые органические вещества, например, мурексид [9, 12] (аммониевая соль пурпуровой кислоты), а также красители – хромоген черный¹, кислотный хромсиний и другие. Хромоген черный образует с ионами металлов комплексные соединения вишнево-красного цвета, свободный индикатор окрашивает щелочной раствор в синий цвет.

5.1.1. Количественный анализ воды

Количественный анализ воды подразумевает определение содержания различных примесей в ее составе, который обусловлен наличием солей различных металлов, главным образом, катионов железа, магния, кальция, а также анионов, кислот: кремниевой, серной, угольной и т.п.

Присутствие в воде ионов кальция и магния обуславливает жесткость природных вод. Жесткая вода не пригодна для питания паровых котлов, т.к. соли жесткости являются источниками образования накипи. Накипь снижает теплопроводность стенок, что приводит к перерасходу топлива, прогару труб и другим эксплуатационным затруднениям и может явиться причиной взрыва котлов.

Жесткость воды определяется комплексометрическим методом. Способность аминополикарбоновых кислот образовывать комплексные соединения с ионами щелочноземельных и некоторых других двух- и трехвалентных металлов использована для анализа жесткости воды.

Наличие ионов жесткости в технологической воде обуславливает увеличение зольности некоторых сортов бумаги.

Жесткостью воды называется содержание в ней растворимых солей Ca^{2+} и Mg^{2+} , выраженное в мг-экв/кг воды.

Один миллиграмм-эквивалент жесткости соответствует содержанию 20,04 мг/кг Ca^{2+} или 12,16 мг/кг Mg^{2+} .

¹ Хромогены – вещества, содержащие хромофорные группы, то есть ненасыщенные связи, присутствие которых отвечает за окраску соединений.

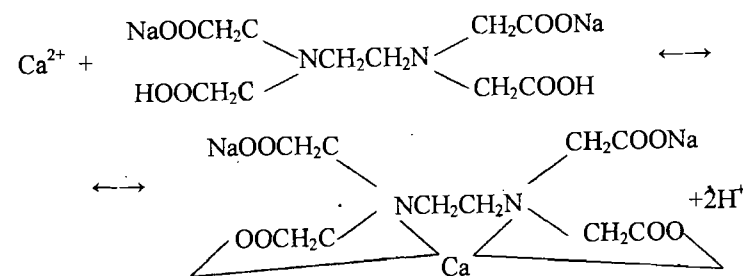
Для измерения малых степеней жесткости, характеризующих жесткость умягченных вод, принимается тысячная доля миллиграмм-эквивалента в кг воды. Общую жесткость воды подразделяют на карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную) – по анионному составу; и на кальциевую и магниевую – по катионному.

Карбонатная жесткость обуславливается наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, переходящих при кипячении воды в малорастворимые средние соли: карбонат кальция и гидроксид магния, выпадающие в осадок.

Некарбонатная жесткость обусловлена наличием хлоридов, сульфатов, нитратов и гидросиликатов кальция и магния. Такие соли не удаляются при кипячении.

Для определения жесткости воды применяют трилон Б, образующий в водной среде при $\text{pH} > 10$ прочные внутрикомплексные соединения с ионами кальция и магния, которые практически выводятся из сферы реакции.

Реакции комплексообразования, происходящие при титровании воды, например, с ионами Ca^{2+} , могут быть выражены уравнением:



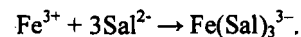
Полное связывание обоих ионов в комплексоны (точка эквивалентности) сопровождается изменением окраски индикатора, высвобождающегося из его соединения с определяемым ионом. Комплексометрическое определение каждого иона производится при том значении pH , при котором этот ион образует с трилоном Б соединение более прочное, чем с индикатором.

Для определения различных ионов используют индикаторы: для суммарного определения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (общая жесткость) – хромоген черный Т (эриохром черный при $\text{pH} 10$, переход окраски от красной к синей); для отдельного определения кальция – мурексид (при $\text{pH} 10,8 \dots 13,2$, переход окраски от красной к фиолетовой).

5.1.2. Определение содержания некоторых катионов и анионов

- **Определение содержания железа.** Метод основан на том, что ион железа (III) образует с сульфосалициловой кислотой внутрикомплексные соединения различного цвета в зависимости от величины pH среды. При $\text{pH} = 1,8 - 2,5$ образуется окрашенный в буро-розовый цвет комплексный катион FeSal^+ . (Sal^{2-} - ион сульфосалициловой кислоты), при $\text{pH} = 4 - 8$ - комплексный анион

$\text{Fe}(\text{Sal})_2^-$ - бурого цвета, а при $\text{pH} = 8-12$ – трисульфосалицилат-ион $\text{Fe}(\text{Sal})_3^{3-}$ желтого цвета:

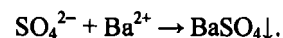


Выбор комплексного соединения железа для фотометрического анализа обуславливается конкретно заданными условиями.

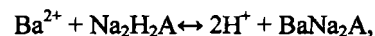
Чувствительность анализа – 2 мкг железа в 50 мл конечного объема при толщине слоя раствора 50 мм.

- **Определение кремне содержания воды.** Колориметрический метод определения силикат-ионов в воде основан на том, что при взаимодействии их с молибдатом аммония образуется кремнемолибденовый комплекс, окрашенный в желтый цвет. О концентрации силикат-ионов в воде судят по интенсивности окраски желтого комплекса. Метод рекомендуется для анализа сточных вод, содержащих от 0,4 до 25 мг/кг.

- **Определение сульфат-ионов** по методу обратного титрования основано на осаждении их ионами бария, взятыми в избытке:



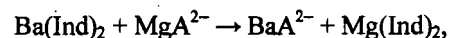
Объем взятого на титрование раствора и концентрация в нем ионов бария известны. Избыток ионов бария оттитровывают раствором трилона Б.



где А – анион этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Титрование ионов бария трилоном Б затруднено, так как они дают слабо окрашенное соединение с индикатором хромогеном черным, и переход окраски раствора в точке эквивалентности получается недостаточно четким. Поэтому применяют, так называемый, метод титрования заместителя.

В данном случае, метод основан на том, что ионы магния с трилоном Б образуют менее устойчивое комплексное соединение, чем ионы бария. Поэтому, если смешать раствор, содержащий ионы бария, с магниевым комплексом трилона Б, то произойдет реакция обмена.



где $(\text{Ind})^-$ – индикатор.

Ионы бария вытесняют из трилонового комплекса ионы магния, которые с индикатором дают интенсивно окрашенное соединение.

Таким образом, последним титруется не слабоокрашенное соединение $\text{Ba}(\text{Ind})_2$, а $\text{Mg}(\text{Ind})_2$ и переход окраски раствора в точке эквивалентности становится отчетливым.

5.2. Комплексные соединения в ЦБП

5.2.1. Основные сведения о химическом составе древесины

Целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) – отрасль промышленности, занимающаяся производством волокнистых полуфабрикатов, бумаги, картона и изделий из них. Главным сырьевым источником для производства

первичных волокнистых полуфабрикатов является древесина, получаемая из стволов деревьев, освобожденных от коры и ветвей.

Древесина имеет волокнистое строение, так как 70...90% ее объема занимают сильновытянутые клетки – древесные волокна (длина 1..5 мм). Особенностью древесных волокон является фибриллярная структура их стенок. При механическом воздействии (размоле) стенки могут расщепляться на тонкие вытянутые фрагменты – фибриллы.

Фибриллярность древесным волокнам придает целлюлоза – главный структурный полимер клеточной стенки растений. Массовая доля целлюлозы в древесине достигает 40...50%. Это полимер с длинными линейными молекулами, степень полимеризации (СП) которых ~ 10000¹, образующими в клеточной стенке микрофибриллы с поперечными размерами порядка 20...30 нм. Целлюлозные микрофибриллы окружены гемицеллюлозами и лигнином. Гемицеллюлозы – нецеллюлозные полисахариды клеточной стенки имеют значительно более короткие, чем у целлюлозы, разветвленные молекулы. Их массовая доля в древесине – 25...35%.

Лигнин – сетчатый полимер ароматической природы. Это основная составляющая межклеточного вещества, соединяющего древесную ткань в единое целое. Массовая доля лигнина в древесине составляет 20...30%. Большая часть лигнина (70...80%) содержится в клеточной стенке древесных волокон, придавая им жесткость и уменьшая степень набухания в воде.

Кроме того, в древесине содержатся разнообразные экстрактивные вещества, извлекаемые (экстрагируемые) из древесины водой и органическими растворителями. Их массовая доля обычно составляет несколько процентов, но у отдельных древесных пород может достигать 10% и более [10].

5.2.2. Основы процесса делигнификации

Производство волокнистых полуфабрикатов из древесины подразумевает ее разделение на отдельные клетки, что требует разрушения межклеточного вещества, то есть лигнина, сшивающего стенки соседних клеток. Это можно сделать механическим и/или химическим воздействием. ЦБП производит широкий ассортимент первичных волокнистых полуфабрикатов, подразделяемых на механические массы, полуцеллюлозу и целлюлозу. Техническая целлюлоза представляет собой волокнистый полуфабрикат, получаемый делигнификацией древесины растворами химических реагентов при повышенных температурах. Этот процесс называют варкой целлюлозы. Главная цель варки – разрушить межклеточное вещество и удалить лигнин из древесных волокон для получения целлюлозного материала.

Удалить лигнин из стенок волокон можно только химическим путем, разрушая сетчатую структуру лигнина и переводя его в раствор. При варке целлюлозы удаляют порядка 90 % лигнина, получая небеленую целлюлозу. Дальнейшее удаление лигнина (делигнификацию) проводят уже с использованием других химических реагентов на стадиях отбелки. Цель отбелки – не

¹ СП – число мономерных звеньев, остатков D-глюкозы в молекуле)

только удалить лигнин, но и придать волокнам определенные оптические характеристики, повышая белизну и уменьшая сорность. В случае механических масс делигнификация не является целью отбеливания; белизну повышают, разрушая хромофорные группы, придающие цвет волокнистой массе. В современных технологических схемах производства беленой целлюлозы после варки небеленую целлюлозу подвергают кислородно-щелочной обработке для удаления максимально возможного количества остаточного лигнина (около 50 %), а затем направляют на отбелку.

5.3. Комплексные соединения в производстве целлюлозы

5.3.1. Соединения металлов в составе древесины и их отрицательное влияние на производственные процессы

Комплексные соединения нашли широкое применение в ЦБП в последней трети прошлого столетия, в связи с распространением кислородной делигнификации, кислородсодержащих отбеливающих химикатов и созданием замкнутых систем водооборота (бессточных технологий). Они используются для извлечения катионов металлов и изменения их распределения в волокнах и технологической воде, а также для ингибирования отрицательного воздействия некоторых металлов.

Катионы металлов содержатся в исходной древесине, а также попадают в волокнистые полуфабрикаты из технологической воды и оборудования и из-за наличия примесей в химических реагентах. Содержание неорганических (минеральных) примесей в древесине оценивают по ее зольности – массовой доле золы, образующейся при сжигании и прокаливании древесины. Зольность древесины отечественных пород обычно не велика (до 0,5 %). Основные составляющие древесной золы – соединения кальция, калия и магния. Среди элементов золы также достаточно распространены Mn, Na, P, Si, Cl, Zn, Fe и Al. Несмотря на следовые количества их в древесине (измеряются в миллионных долях, м. д.), некоторые (Mn – 50...100 м. д., Fe – 10...20 м. д., Cu – не более 1 м.д.) отрицательно влияют на процессы отбеливания и качество получаемых волокнистых полуфабрикатов.

Катионы металлов могут способствовать образованию нерастворимых отложений на поверхностях технологического и теплоэнергетического оборудования и волокон. Взаимодействуя с карбоксильными группами в волокнах, они изменяют их электроповерхностные характеристики, играющие важную роль в производстве бумаги.

Двухвалентные катионы, в отличие от одновалентных, снижают набухание волокон в воде, что отрицательно сказывается на процессах отбеливания и производства бумаги. Отдельные катионы, образуя окрашенные соединения, ухудшают оптические характеристики волокна. Так, например, катионы железа образуют прочные и сильно окрашенные комплексы с фенольными структурами катехинового типа. Присутствие катионов металлов переменной валентности (Co, Fe, Mn, Cu) способствует распаду кислородсодержащих отбеливающих реагентов с образованием свободных радикалов, разрушающих целлюлозу

и другие полисахариды, что повышает расход химикатов и ухудшает прочностные свойства волокон.

5.3.2. Стабилизирующее действие комплексных соединений

При отбелке и кислородно-щелочной обработке в качестве вспомогательных химических веществ используют соли магния, силикат натрия и комплексоны. Соли магния применяют для снижения деструкции полисахаридов при кислородно-щелочной обработке и отбелке целлюлозы щелочными растворами пероксида водорода и уменьшения скорости деструкции пероксида по радикальному механизму.

Одна из возможных причин стабилизирующего действия заключается в том, что в водных растворах катионы магния присутствуют в виде аквакомплекса $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, который в свою очередь способен образовывать комплексы с катионами переходных металлов, ингибируя их каталитическое действие. Аквакомплексы кальция также обладают стабилизирующим действием, но их кислотность из-за большего радиуса катионов кальция ниже кислотности аквакомплексов магния, и поэтому они менее эффективны в связывании катионов переходных металлов.

Комплексы с катионами переходных металлов неустойчивы, поэтому для смещения равновесия в сторону их образования требуется значительный избыток катионов магния. Повышение температуры понижает значение константы устойчивости комплексов, поэтому, если при температуре до 90 °C содержание магния при отбелке пероксидом должно быть более чем в 30 раз превышать содержание марганца, то при 120 °C это соотношение уже должно быть не менее 100.

Силикат натрия (натриевое растворимое стекло, силикат-глыба) – $Na_2O \cdot mSiO_2$, где m – кремнеземистый (силикатный) модуль со значениями от 1,5 до 3,5. Силикат натрия используют при отбелке механических масс пероксидом водорода. Так же, как и магний, силикат образует комплексы с переходными металлами через кислородные или гидроксильные мостики, понижая каталитическую активность этих металлов.

Силикат натрия в воде подвергается гидролизу, давая сильную щелочную реакцию. При $pH < 10,9$ водные растворы силиката натрия становятся неустойчивыми и выделяют кремниевую кислоту в виде геля. Возможность образования по этой причине наростов на технологическом оборудовании ограничивает применение силиката при отбелке целлюлозы.

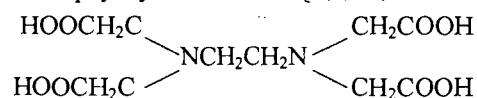
5.3.3. Комплексоны и комплексоны - механизм их воздействия

Комплексоны, в отличие от рассмотренных солей магния и силиката, в водных растворах образуют с катионами переходных металлов устойчивые внутрикислотные соединения – *комплексоны*. Высокая устойчивость комплексонов объясняется тем, что при их образовании замыкаются два и более хелатных цикла (металлоцикла) [11]. Таким образом, комплексоны должны быть полидентатными лигандами, содержащими электронодонорные

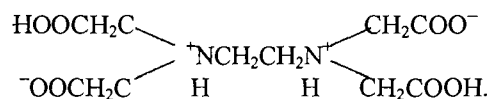
функциональные группы разного типа (кислотные, основные, нейтральные). Лиганды, образующие хелатные циклы, называют хелатирующими (хелатообразующими) реагентами, а замыкание хелатного цикла хелатированием (хелатообразованием). Стадию обработки комплексонами волокнистой суспензии при отбелке также называют хелатированием.

Обработка комплексонами используется для механических масс и целлюлозы перед их отбелкой пероксидом водорода, озоном, пероксикислотами и дитионитом натрия с целью уменьшения концентрации катионов металлов с переменной валентностью, способствующих разложению этих отбеливающих реагентов. Снизить содержание катионов металлов в волокнистой суспензии можно и кислотной промывкой (pH < 3). Однако у комплексонов есть целый ряд преимуществ, в частности, возможность избирательного связывания катионов. Из более чем 200 промышленно выпускаемых комплексонов в ЦБП используют главным образом натриевые соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и диэтилентриаминпентауксусной кислоты.

Этилендиаминтетрауксусная кислота [ЭДТА, комплексон II,

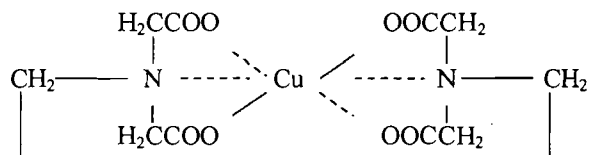


этилен-бис-(иминодиуксусная кислота), этилендинитрилотетрауксусная кислота, хелатон II] при взаимодействии с катионами металлов выступает как гексаили пентадентатный лиганд. ЭДТА плохо растворяется в воде и органических растворителях. В твердом виде и в растворе имеет структуру цвиттер-иона:



Такая структура делает две карбоксильные группы более кислыми по сравнению с двумя другими (pKa₁ 2,00; pKa₂ 2,66; pKa₃ 6,17; pKa₄ 10,24). На практике применяют растворимые в воде динатриевую (трилон Б, комплексон III, хелатон III) и тетранатриевую соли ЭДТА.

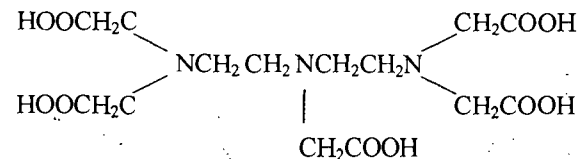
ЭДТА представляет собой четырехосновную аминокислоту, в которой при взаимодействии с катионами металлов в качестве электронодонорных групп участвуют четыре карбоксильные группы и два атома азота. Так, в комплексе катиона меди (II) с динатриевой солью ЭДТА



образуется пять пятичленных хелатных циклов, что делает этот комплексонат очень устойчивым. Устойчивость комплексонатов зависит от типа катионов.

Так, например, значение логарифма константы устойчивости 0,1 н. раствора комплекса при 20 °С для K⁺ равно 0,8, Na⁺ - 1,7; Mg²⁺ - 8,69; Ca²⁺ - 10,70; Mn²⁺ - 14,04; Fe²⁺ - 14,33; Co²⁺ - 16,31; Cu²⁺ - 18,80 и Fe³⁺ - 25,16. Как видно, наименее устойчивы комплексонаты щелочных металлов. С катионами переходных металлов образуются устойчивые комплексы.

Диэтилентриаминопентауксусная кислота (ДТПА, [(карбоксиметилимино) бис-(этилендинитрило)] тетрауксусная кислота) из-за



присутствия в молекуле пяти карбоксильных групп и трех атомов азота потенциально может быть октадентатным лигандом, однако дентатность определяется природой катиона (для Co²⁺, Cu²⁺ - 6, для Fe³⁺, Mn²⁺ - 7). ДТПА также как и ЭДТА плохо растворяется в воде и органических растворителях и применяется в виде растворимых в воде натриевых солей.

С катионами щелочно-земельных и переходных металлов ДТПА образует растворимые в воде устойчивые комплексы. Значение логарифма константы устойчивости для Mg²⁺ равно 9,05; Ca²⁺ - 10,89; Mn²⁺ - 15,6; Fe²⁺ - 15,97; Co²⁺ - 19,27; Cu²⁺ - 21,53 и Fe³⁺ - 27,50. Как видно, ДТПА более эффективный комплексон для указанных переходных металлов по сравнению с ЭДТА, так как константа устойчивости комплексонатов на 1,5...3,0 порядка выше.

5.4. Использование комплексных соединений при анализе целлюлозы

Определение молекулярной массы некоторых природных полимеров и, в частности, целлюлозы представляет определенную трудность. Прежде всего, это связано с выбором растворителя. Поскольку целлюлоза имеет аморфно-кристаллическую структуру, она растворяется только в тех растворителях, с которыми вступает в химическую связь. В этом случае она может подвергаться деструкции, и ее степень полимеризации изменяется. Кроме того, раствор должен быть истинным, то есть должно произойти полное диспергирование молекул [12], прозрачным и, желательнее, бесцветным. Для этих целей применение находят некоторые комплексные основания: тетраамминмеди (II) гидроксид - куоксам; гексаамминникеля (III), гидроксид - ниоксам; тритартратжелеза (III), натрия - железовиннонатриевый комплекс (ЖВНК); триэтилендиаминкадмия (II), гидроксид - кадоксен, а также цинкоксен и ниоксен; диэтилендиаминмеди (II), гидроксид - куприэтилендиаммин.

Тем не менее, медно-аммиачный комплекс (куоксам): [Cu(NH₃)₄](OH)₂ имеет темно-синий цвет, мало стабилен на воздухе, на свету и при повышенной температуре. Целлюлоза легко окисляется кислородом воздуха и деструк-

тируется, поэтому молекулярная масса ее всегда занижена. Однако куоксам достаточно быстро и полно растворяет целлюлозу при комнатной температуре и широко используется на практике.

Куприэтилендиаммин: $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$, также имеет темно-синюю окраску растворов целлюлозы, но они более устойчивы на воздухе, чем медно-аммиачные. Эти растворы чаще применяют в зарубежных стандартах.

Кадоксен — $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$ и ЖВНК — $\text{Na}_6[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3]$: стабильны к окислению и бесцветны. Это позволяет применять их при анализе целлюлозы оптическими методами, однако трудности их приготовления не позволяют широкого применения в анализе целлюлозы.

В большинстве стандартных методов вязкость целлюлозы определяют по её медноаммиачным растворам или растворам в куприэтилендиамина, а также, в особых случаях, по полученным из целлюлозы вязкозным растворам. Для получения сравнимых результатов необходимо проводить определение вязкости по одному и тому же методу в определенной аппаратуре при строгом соблюдении методики. Следует подчеркнуть, что при измерении вязкости растворов целлюлозы необходимо контролировать особенно тщательно температуру. Для большинства растворов целлюлозы и её производных изменение температуры на 1°C приводит к изменению вязкости на 5-10 %.

Определение вязкости широко применяется также и при испытании производных целлюлозы — её сложных и простых эфиров. При измерении вязкости эфиров целлюлозы пользуются обычно растворами в интервале концентраций, применяемых в практике (0,5 — 2 %).

Наибольшее распространение получил капиллярный метод определения вязкости, основанный на измерении времени (t) истечения определенного объема жидкости (V) через капиллярную трубку. Зная размеры капилляра (R, l) вискозиметра и разность давлений на концах капилляра ($p = g \cdot H \cdot d$), можно вычислить, на основании закона Пуазейля абсолютную вязкость жидкости (динамическую вязкость).

$$\eta = (\pi \cdot R^4 \cdot p \cdot t) / (8 \cdot V \cdot l),$$

где R, l — размеры капилляра, g- ускорение силы тяжести; H-высота столба жидкости; d-плотность жидкости.

Однако такого рода абсолютные измерения сопряжены с большими трудностями. Поэтому чаще сравнивают время истечения испытываемого раствора с временем истечения такого же объема жидкости, вязкость которой известна.

При проведении измерений в одном и том же вискозиметре величины V, l, R, и H остаются постоянными. Соотношение всех постоянных величин

$$K = (\pi \cdot R^4 \cdot g \cdot H) / (8 \cdot V \cdot l)$$

называют постоянной вискозиметра (K) и для расчета абсолютной вязкости применяют формулу:

$$\eta = K \cdot d \cdot t.$$

Константу вискозиметра определяют по формуле

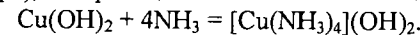
$$K_0 = \eta_0 / d_0 \cdot t_0,$$

где t_0 и d_0 — время истечения и плотность калибровочной жидкости с известной вязкостью η_0 .

Обычно для калибровки капиллярных вискозиметров, предназначенных для измерения вязкости растворов целлюлозы, пользуются водными растворами глицерина или концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$).

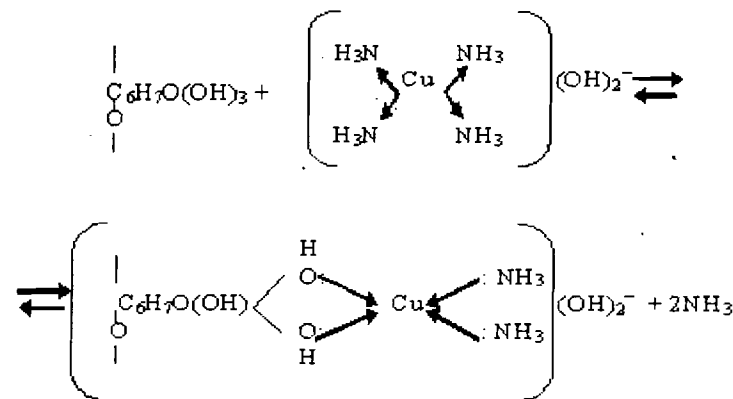
5.4.1. Определение вязкости и степени полимеризации целлюлозы в медноаммиачном растворе

Метод основан на растворении целлюлозы в медноаммиачном реактиве (реактиве Швейцера), содержащем комплексное основание:



В насыщенном гидроксидом меди (II) концентрированном растворе содержится: 20-25% аммиака, на 1 моль $\text{Cu}(\text{OH})_2$ приходится более 50 моль NH_3 .

Растворение целлюлозы происходит в результате донорно-акцепторного взаимодействия с растворителем, в ходе которого образуется координационное соединение [10]. При этом гидроксильные группы целлюлозы вытесняют часть молекулы аммиака из координационной сферы меди. Схематично процесс можно представить как взаимодействие мономерного звена целлюлозы с молекулой гидроксида тетраамминмеди (II):



С увеличением концентрации меди в растворе, в соответствии с законом действующих масс, равновесие этой реакции будет сдвигаться вправо.

Целлюлоза в медноаммиачном растворе очень чувствительна к окислению кислородом воздуха. В результате окисления происходит деструкция целлюлозы и снижается вязкость её раствора. Поэтому при определении вязкости медноаммиачных растворов необходимо максимально сокращать время контакта раствора с воздухом. Иногда добавляют к медноаммиачному раствору различные восстановители, препятствующие окислению целлюлозы кислородом воздуха.

Вязкость определяют в капиллярных или шариковых вискозиметрах. Сконструированы также специальные вискозиметры, в которых и растворяют целлюлозу в медноаммиачном реактиве и определяют вязкость. Согласно ме-

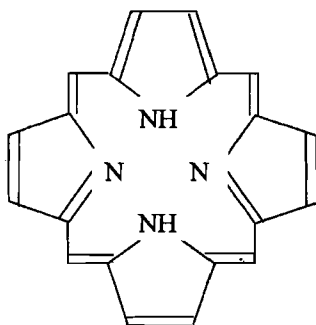
тодикам ГОСТ 9105-74 и ГОСТ 25438-82 применяют вискозиметры типа ВПЖ-3.

5.4.2. Определение средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее раствора в кадоксене [12]

Водный раствор кадоксена является бесцветным и устойчивым растворителем целлюлозы. Раствор кадоксена недостаточно устойчив к воздействию света, поэтому хранить его нужно в темноте.

Применяют раствор кадоксена, содержащий $5,5 \pm 0,5$ % кадмия и $28,0 \pm 0,2$ % этилендиамина. Определение осуществляют на капиллярном вискозиметре ВПЖ-3 с постоянной $0,03 \text{ мм}^2/\text{с}^2$.

5.5. Биологическое значение некоторых комплексных соединений



Комплексные соединения в организмах обычно координируются ионами переходных металлов, например Mn, Co, Fe V (т.н. «биологически активные металлы»). Содержание этих металлов в организмах очень мало, и уже из этого можно сделать предположение, что значение комплексов должно быть связано с катализом, т.к. именно активные катализаторы могут способствовать быстрым изменениям состава вещества, действуя в малых концентрациях.

Кроме того, комплексы переходных металлов могут играть роль переносчиков групп атомов и целых молекул, закреплять молекулы в определенном положении, поворачивать их, поляризовать и т.п. Металлы-комплексобразователи относятся к группе «жизненно важных», т.е. присутствуют во всех здоровых тканях человека и диапазон их концентраций практически постоянен в каждой ткани, а исключение из организма приводит к тяжелым последствиям.

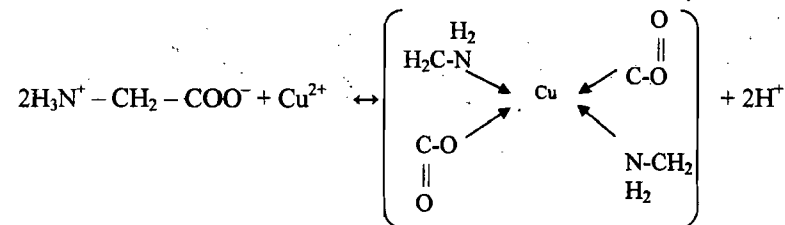
Для живых организмов (животных, растений, бактерий) очень важны комплексные соединения металлов, в которых четыре координационных места занимает одна и та же частица, называемая *порфином*, содержащая четыре пирролоподобных цикла, соединенных метидными =CH- группами [12].

Производными порфина являются порфирины. В порфиринах, в отличие от порфина, имеются боковые цепи вместо некоторых из 8 периферических пиррольных атомов водорода. Расположение и вид заместителей определяют название и специфические функции, соответствующего производного. Нескоординированные («чистые») порфирины не проявляют биологической активности в организме человека, они работают только в комплексе с металлами (*гем* – комплекс порфина и иона железа, комплекс порфина с ионом магния – *хлорофилл*). В нескоординированном виде порфирины встречаются в качестве

пигментов в скорлупе яиц, птичьих перьях и покровах червей. Порфирины – это ярко окрашенные соединения.

Особенно эффективное связывание ионов комплексобразователя происходит при реакции с полидентатными лигандами. Такие лиганды, благодаря двух и более электронодонорных центров способны образовывать несколько связей с ионами металлов, формируя устойчивую циклическую структуру. Эти соединения получили названия – *хелатов*.

Хелаты – это устойчивые комплексы металлов с полидентатными лигандами, в которых центральный атом является компонентом циклической структуры. Простейшим соединением такого типа является аминокислота – *глицин*.



Одним из наиболее эффективных хелатообразующих лигандов являются ЕДТА и трилон Б. Благодаря образованию устойчивых комплексов почти со всеми катионами металлов, за исключением щелочных, ЕДТА широко используется в аналитической практике, а в медицине – в качестве детоксиканта при выведении из организма ионов тяжелых металлов в виде растворимых комплексов [14].

6. Получение некоторых комплексных соединений для аналитических целей

6.1. Приготовление медноаммиачного раствора

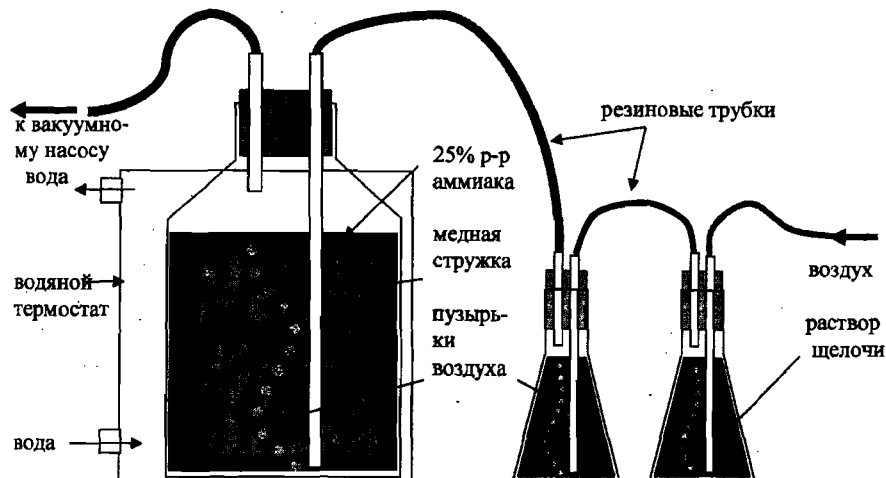
Медноаммиачный раствор обычно готовят по одному из двух способов: или продуванием воздуха через сосуд с медными стружками, залитыми концентрированным раствором аммиака, или же растворением свежеприготовленного гидрата окиси меди в концентрированном растворе аммиака.

Установка для приготовления медноаммиачного реактива состоит из стеклянной бутылки, помещенной в термостат, и двух склянок Тищенко.

Для приготовления реактива используют чистую красную медь¹ в виде проволоки или стружки диаметром 1-2 мм и 25 – 27 %-й водный раствор аммиака. В бутылку загружают свежеччищенную медь до 2/3 её объема и наливают до этого же уровня 27 %-й водный раствор аммиака, содержащий 0,2

¹ Медь очищают в стеклянной бутылке с резиновой или притертой пробкой с 30 %-й азотной кислотой. Затем медь тщательно промывают водой.

% сахарозы. В первую склянку Тищенко, соединенную с бутылкой, наливают крепкий аммиак, а во вторую - 40 %-й NaOH.



Водоструйным вакуумным насосом просасывают через жидкость воздух (со скоростью 2-3 пузырька в секунду). Для лучшего растворения колонку с реакционной смесью охлаждают льдом или холодной водой в термостате. Для получения раствора нужной концентрации обычно требуется 5-6 ч. После этого просасывание воздуха прекращают и определяют содержание меди и аммиака в растворе. При достаточном содержании меди ($1,3 \pm 0,02$ % об., $15,0 \pm 0,2$ % аммиака, 0,2 % сахарозы и 0,7 % NaOH), раствор из колонки переливают в темную склянку. После получения необходимого количества раствора проводят его анализ и дозировку.

Готовый раствор хранят в темной склянке в холодильнике. Раствор необходимо заменять свежим каждые 2 месяца.

7. Практические и лабораторные задания

7.1. Контрольные вопросы и упражнения

1. Что называется координационным числом центрального иона, и от каких факторов зависит его значение? Приведите примеры.
2. Что называется дентатностью лиганда? Приведите примеры моно- и дидентатных лигандов.
3. Какие соединения называются внутрикомплексными?
4. Какие атомы или ионы могут выступать в роли комплексообразователя? Приведите примеры.
5. Что называется координационным числом и от чего зависит это значение? Приведите примеры.

6. Что называется лигандами и какие частицы могут выступать в роли лигандов? Приведите примеры.
7. Какие соединения называются внутрикомплексными? Приведите примеры.
8. Каков порядок составления названий координационных соединений? Приведите примеры.
9. Получить комплексное соединение при взаимодействии гидроксида меди (II) и аммиака. Полученное комплексное соединение назвать.
10. Получить комплексное соединение при взаимодействии гидроксида цинка (II) и аммиака. Полученное комплексное соединение назвать.
11. Получить комплексное соединение при взаимодействии гидроксида серебра (II) и аммиака. Полученное комплексное соединение назвать.
12. Получить комплексное соединение при взаимодействии гидроксида свинца (II) и аммиака. Полученное комплексное соединение назвать.
13. Получить комплексное соединение при взаимодействии золота и смеси соляной и азотной кислот. Полученное комплексное соединение назвать.
14. Получить комплексное соединение при взаимодействии платины и смеси соляной и азотной кислот. Полученное комплексное соединение назвать.
15. Составить реакцию между хлоридом железа (III) и желтой кровяной солью. Полученное соединение назвать.
16. Составить реакцию между хлоридом железа (II) и красной кровяной солью. Полученное соединение назвать.
17. Составить реакцию между хлоридом железа (III) и роданидом калия. Полученное комплексное соединение назвать.
18. Написать качественную реакцию на ион железа (III). Полученное комплексное соединение назвать.
19. Написать качественную реакцию на ион железа (II). Полученное комплексное соединение назвать.
20. Получить тетрагидроксоцинкат калия, определить заряд комплексного иона и комплексообразователя.
21. Получить гексагидроксоалюминат калия, определить заряд комплексного иона и комплексообразователя.
22. Получить гексафтороалюминат калия, определить заряд комплексного иона и комплексообразователя.
23. Для комплексной частицы $[\text{Ag}(\text{OH})_3]^{2-}$ $pK_1 = 2,30$, $pK_{1-2} = 4,0$, а $pK_{1-3} = 5,2$. Вычислите константы нестойкости K_1 , K_2 , K_3 и K_{1-3} .
24. Используя данные, полученные в предыдущем примере, вычислите концентрации ионов Ag^+ и молекул AgOH в 0,001 М растворе $[\text{Ag}(\text{OH})_3]^{2-}$, содержащем 0,2 моль NaOH.
25. Что происходит при действии аммиачной воды на $\text{Ni}(\text{OH})_2$? Сравните концентрации ионов Ni^{2+} в насыщенном растворе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и в 0,1 М растворе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, содержащем 0,2 моль/л избыточного NH_3 ($K_{1-4} = 9,3 \cdot 10^{-12}$, $\text{IP} = 2 \cdot 10^{-20}$).
26. Произойдет ли образование осадка $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии 0,01 М раствора $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, содержащего 0,5 моль/л избыточного KI, с равным объемом 0,01 М раствора KOH? Произойдет ли образование осадка

- HgS, если вместо раствора KOH подействовать раствором H₂S той же концентрации? $PR_{Hg(OH)_2} = 3 \cdot 10^{-26}$, $PR_{HgS} = 1,6 \cdot 10^{-52}$, $K_{1-4} = 1,4 \cdot 10^{-30}$.
27. 0,01 М раствор [Ag(NH₃)₂]NO₃ содержит 0,1 моль/л избыточного аммиака. При какой концентрации ионов Cl⁻, Br⁻ и I⁻ начнётся образование соответствующего малорастворимого галогенида серебра?
28. Вычислить растворимость AgCl, AgBr, AgI в 0,1 М растворе аммиака.
29. Вычислить растворимость AgI и Ag₂S в 1 М растворе Na₂S₂O₃.
30. Составьте уравнения протолитических равновесий, характеризующих кислотные свойства [Al(H₂O)₆]Cl₃ и [Hg(NH₃)₆]Cl₂.
31. Составьте уравнения гидратационного равновесия в растворе, содержащем хлоропентаминкобальт (III)-ион. Как можно полностью сместить равновесие в направлении образования аквапентаминкобальт (III)-иона?
32. Для комплексной частицы [Ag(OH)₃]²⁻ $pK_1 = 2,30$, $pK_{1-2} = 4,0$, а $pK_{1-3} = 5,2$. Вычислите константы нестойкости K₁, K₂, K₃ и K₁₋₃.
33. Используя данные, полученные в предыдущем примере, вычислите концентрации ионов Ag⁺ и молекул AgOH в 0,01 М растворе [Ag(OH)₃]²⁻, содержащем 0,5 моль NaOH.
34. Что происходит при действии аммиачной воды на Cu(OH)₂? Сравните концентрации ионов Cu²⁺ в насыщенном растворе Cu(OH)₂ и в 0,1 М растворе [Cu(NH₃)₄]²⁺, содержащем 0,2 моль/л избыточного NH₃ ($K_{1-4} = 9,3 \cdot 10^{-12}$, $PR = 2 \cdot 10^{-20}$).
35. Произойдёт ли образование осадка Hg(OH)₂ → HgO + H₂O при взаимодействии 0,2 М раствора K₂[HgI₄], содержащего 0,02 моль/л избыточного KI, с равным объёмом 0,01 М раствора KOH? Произойдёт ли образование осадка HgS, если вместо раствора KOH подействовать раствором H₂S той же концентрации? $PR_{Hg(OH)_2} = 3 \cdot 10^{-26}$, $PR_{HgS} = 1,6 \cdot 10^{-52}$, $K_{1-4} = 1,4 \cdot 10^{-30}$.
36. 0,5 М раствор [Ag(NH₃)₂]NO₃ содержит 5 моль/л избыточного аммиака. При какой концентрации ионов Cl⁻, Br⁻ и I⁻ начнётся образование соответствующего малорастворимого галогенида серебра?
37. Вычислить растворимость AgCl, AgBr, AgI в 1 М растворе аммиака.
38. Вычислить растворимость AgI и Ag₂S в 0,1 М растворе Na₂S₂O₃.
39. Составьте уравнения протолитических равновесий, характеризующих кислотные свойства [Mg(H₂O)₆]Cl₂ и [Pt(NH₃)₆]Cl₄.
40. Составьте уравнения гидратационного равновесия в растворе, содержащем хлоропентаминкобальт (III)-ион. Как можно полностью сместить равновесие в направлении образования аквапентаминкобальт (III)-иона?
41. Вычислить растворимость AgI и Ag₂S в 0,5 М растворе Na₂S₂O₃.
42. Вычислить растворимость AgCl и Ag₂S в 0,2 М растворе Na₂SO₄.

7.2. Практические задания

- 1). Назвать соединения, определить заряд комплекса, комплексообразователя.
- 2). Написать выражение для константы нестойкости и реакцию диссоциации координационного соединения.
- 3). Определить тип гибридизации и структурную форму комплекса.

№	Задание		№	Задание	
1	H[SbF ₆]	[Cr(H ₂ O) ₅ Cl](NO ₃) ₂	22	H ₂ [AuBr ₄ Cl]	Cs ₃ [Cr(C ₂ O ₄) ₂ (OH) ₂]
2	H ₂ [PtCl ₆]	[Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂]OH	23	[V(CO) ₆]	K[Co(NH ₃) ₂ (C ₂ O ₄)(NO ₂) ₂]
3	In[InCl ₄]	[Co(NH ₃) ₅ (SO ₄)]NO ₃	24	[AuCl ₂]Cl	Rb ₂ [Al(NO ₃) ₅]
4	K[SbF ₆]	[Co(NH ₃) ₅ (NCS)]Cl ₂	25	[Cr(CO) ₆]	[Hf(H ₂ O) ₄ (NO ₃) ₂ (OH) ₂]
5	K ₂ [Cu(CN) ₄]	[Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	26	[Mo(CO) ₆]	Rb[Se(O)F ₅]
6	K[I(CN) ₂]	[Ni(CO) ₄ (H ₂ O) ₂]	27	[Os(CO) ₅]	Na ₃ [Co(CO ₃) ₃]
7	K ₂ [Ni(CN) ₄]	[Cd(NH ₃) ₄]SO ₄	28	K ₂ [Ni(CN) ₄]	Na ₃ [Bi(S ₂ O ₃) ₃]
8	K[Sb(C ₂ O ₄) ₂]	[Cd(NH ₃) ₄](ClO ₄) ₂	29	[W(CO) ₆]	K ₃ [Co(CO ₃) ₂ (NO ₂) ₂]
9	K ₃ [Fe(CN) ₆]	(NH ₄) ₃ [Fe(SO ₃) ₃]	30	Ga[GaCl ₄]	K ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₂ (SO ₄) ₂]
10	K ₄ [Fe(CN) ₆]	(NH ₄) ₃ [Cu(CN) ₄]	31	H[AuBr ₄]	K ₃ [Co(CO ₃)(NO ₂) ₄]
11	Li ₄ [Fe(CN) ₆]	(NH ₄) ₂ [Cu(CN) ₄]	32	H[HgI ₃]	K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂
12	Xe[TaF ₆] ₂	[Hf(H ₂ O) ₄ (SO ₄) ₂]	33	H[PF ₆]	K ₂ [Ni(H ₂ O) ₄ (CO ₃) ₂]
13	(H ₃ O) ₂ [PtF ₆]	[Cr(NH ₃) ₃ (SCN) ₃]	34	Na[SbI ₆]	[Co(NH ₃) ₃ (CN) ₃]
14	[Co(H ₂ O) ₆]Cl ₃	[Pt(H ₂ O)(NH ₃)Cl ₂]	35	Ca[PtCl ₆]	[Pt(H ₂ O)(NH ₃)I ₂]
15	Ag[V(O)F ₄]	K[Co(NH ₃) ₄ (SO ₃) ₂]	36	In[InI ₄]	Ca[Co(NH ₃) ₄ (SO ₃) ₂] ₂
16	[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂	[Ni(NH ₃) ₆](ClO ₂) ₂	37	Li[SbF ₆]	Ag[Nb(O)Br ₄]
17	[Pt(NH ₃) ₄ (Cl) ₄]	K[As(OH)F ₅]	38	K[I(CN) ₂]	K ₂ [Fe(H ₂ O) ₂ (CN) ₄]
18	K[Cr(I)O ₃]	[Pt(NH ₃) ₄ (J)(Br)]CO ₃	39	Cs[Cr(Br)O ₃]	Na[Bi(OH)Cl ₅]
19	[Rh(NH ₃) ₆]PO ₄	Cs ₃ [Sc(SO ₄) ₃]	40	K ₃ [Sc(SO ₄) ₃]	[Fe(H ₂ O) ₃ (NCS) ₃]
20	Rb[Se(O)F ₅]	Ag[Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]	41	Na[Te(O)F ₅]	Ba [As(C ₂ O ₄) ₂] ₂
21	Ag[Cr(O)F ₄]	[Zn(NH ₃) ₂ Cl ₂]	42	[Hg(NH ₃) ₂ F ₂]	K ₃ [Fe(SCN) ₆]

7.3. Лабораторные задания

7.3.1. Качественный анализ [7]

7.3.1.1. Свойства некоторых аквакомплексов (кристаллогидратов)

ОПЫТ 1. В небольшой тигель поместите 1-2 микрошпателя медного купороса. Вставьте тигель в фарфоровый треугольник и, положив его на кольцо штатива, слабо прокалите содержимое тигля на открытом огне. Обратите внимание на изменение цвета кристаллов.

После того как тигель остынет почти до комнатной температуры, добавьте в него одну каплю воды и вновь отметьте изменение окраски раствора. Напишите уравнения реакции.

ОПЫТ 2. Поместите в пробирку 1-2 микрошпателя кристаллического хлорида гексааквакобальта (II) и обработайте несколькими каплями концентрированной соляной кислоты. Отметьте изменение окраски раствора. Разбавьте полученный раствор водой, прибавляя ее по каплям до достижения первоначальной окраски раствора.

Напишите уравнение реакции перехода исходного комплекса в диаква-тетрахлорокобальта (II) водорода и обратно. Какую дополнительную функцию выполняет в этом процессе концентрированная соляная кислота.

7. 3.1.2. Получение и свойства некоторых аммиакатов

ОПЫТ 1. Налейте в коническую пробирку 10-12 капель раствора медного купороса, после чего добавляйте по каплям концентрированный раствор аммиака, встряхивая каждый раз пробирку для лучшего перемешивания ее содержимого. В ходе опыта обратите внимание на первоначальное образование осадка основной соли – сульфата гидроксомеди (II), отметив его цвет, а также на последующее растворение полученного осадка в избытке аммиака и образование окрашенного (к какой цвет?) раствора. Каков состав образующего при этом комплексного иона?

Разбавьте раствор приблизительно равным объемом спирта и отцентрифугируйте образовавшееся при этом кристаллы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - комплексного соединения, растворимость которого в водноспиртовой смеси значительно меньше, чем в воде.

Слейте раствор с осадка и испытайте отношение последнего к раствору любой кислоты – серной, азотной, соляной и др. Как и почему при этом изменится окраска раствора?

Напишите уравнения всех реакций.

ОПЫТ 2. К 10-12 каплям раствора хлорида и сульфата никеля в конической пробирке добавьте по каплям концентрированный раствор аммиака. Обратите внимания на происходящие изменения, связанные с первоначальным образованием хлорида или сульфата гидроксоникеля и последующим его превращением в соответствующую соль гексаамминникеля. Отметьте цвет полученного раствора после того, как в нем исчезнут следы мути, затем добавьте к нему приблизительно равный объем насыщенного раствора бромидка калия и отцентрифугируйте выделившиеся кристаллы бромидка гексаамминникеля.

Слейте раствор с осадка и добавьте к осадку по каплям разбавленную кислоту – соляную или серную – до полного растворения. Отметьте цвет раствора.

Напишите уравнения всех реакций, представленных в этом опыте. Последнюю из них – разрушение бромидка гексаамминникеля в кислой среде – напишите также и в ионно-молекулярной форме как результат взаимодействия ионов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ с гидроксониевыми ионами кислоты.

Какой аммиак более устойчив в этих условиях – аммиакат никеля или водорода $[\text{NH}_4]^+$?

ОПЫТ 3. Налейте в пробирку 1-2 капли раствора нитрата серебра и столько же раствора хлорида натрия и калия. Полученный осадок растворите в не-

скольких каплях разбавленного раствора аммиака. Каков состав образующегося при этом комплексного иона?

Добавьте к раствору по каплям разбавленную азотную кислоту до образования малорастворимого соединения.

Напишите уравнения реакции. Каков аммиакат более устойчив в этих условиях – аммиакат серебра или водорода?

ОПЫТ 4. Получите в конической пробирке хлорид серебра из 2-3 капель раствора нитрата серебра и 3-5 капель раствора хлорида натрия и после центрифугирования слейте раствор с осадка. К осадку осторожно добавьте по каплям разбавленный раствор аммиака, каждый раз встряхивая содержимое пробирки, до сохранения слабой мути AgCl , свидетельствующего о том, что в растворе практически отсутствует избыток аммиака.

После вторичного центрифугирования перелейте раствор в другую коническую пробирку, добавьте в нему 2-3 капли раствора сульфата никеля и отцентрифугируйте образовавшийся осадок. Обратите внимание на цвет раствора. (см. опыт 2). Слив раствор с осадка, промойте осадок в той же пробирке 2-3 каплями воды и вновь отцентрифугируйте. Каков цвет осадка?

Напишите уравнение реакции взаимодействия раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, не содержащего избытка аммиака, с раствором сульфата никеля. На основании опытов сравните устойчивость аммиакатов серебра, никеля и водорода.

7. 3.1.3. Получение и свойства ацидокомплексов

ОПЫТ 1. Получите в конической пробирке хлорид серебра, слейте раствор с осадка, после чего добавьте ему по каплям концентрированную соляную кислоту до полного перехода осадка в раствор. Полученный раствор разбавьте водой и отметьте наблюдения. Напишите уравнения реакции.

ОПЫТ 2. К 2-3 каплям раствора сульфата висмута прибавьте по каплям раствор иодида калия. Отметьте цвет образующегося малорастворимого иодида висмута, после чего дополнительно добавьте к осадку несколько капель иодида калия до полного перехода осадка в раствор. Отметьте цвет раствора.

Напишите уравнения реакции, учитывая, что координационное число висмута в этом случае равно 4.

ОПЫТ 3. В три пробирки внесите по 2-3 капли раствора нитрата серебра. В одну из них добавьте 3-4 капли раствора нитрата калия, во вторую – 3-4 капли раствора аммиака, а в третью – столько же разбавленного раствора тиосульфата натрия.

Добавьте в первую и вторую пробирку по 1-2 капли раствора хлорида натрия, во вторую (дополнительно) и в третью – по 1-2 капли раствора бромидка натрия или калия, а в третью дополнительно столько же капель раствора иоди-

да калия. Отметьте во всех случаях наблюдаемые явления – образование малорастворимого соединения, его окраску.

Напишите уравнения реакции образования комплексных частиц или их разложение. Объясните полученные результаты, исходя из равновесия между комплексными частицами и продуктами их диссоциации на составные части, значений констант нестойкости комплексных частиц и произведений растворимости малорастворимых электролитов.

ОПЫТ 4. Вначале проделайте предварительный опыт. Налейте в пробирки 1-2 капли раствора нитрата ртути (II) и прибавьте в одну из них 1-2 капли раствора щелочи, а в другую – столько же капель раствора сероводородной воды. Отметьте цвет образующихся малорастворимых соединений $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgO и HgS .

К 6-8 каплям раствора нитрата ртути (II) добавьте по каплям раствор иодида калия. Отметьте цвет образующегося осадка и его последующее растворение после добавления избытка раствора иодида калия. Напишите уравнения обеих реакций, учитывая, что координационное число ртути (II) равно в этом случае 4.

Полученный раствор тетраиодогидраргирата (II) калия (или, иначе, тетраиодомеркура (II) калия), содержащий избыток иодида калия, разделите на 2 части. К одной из них добавьте несколько капель раствора щелочи, а к другой – сероводородной воды. Отметьте наблюдения и объясните полученные результаты, принимая, что произведение растворимости $\text{Hg}(\text{OH})_2$ – величина порядка 10^{-26} , а HgS – 10^{-52} .

7.3.1.4. Обменные реакции в растворах комплексных соединений

ОПЫТ 1. К 1-2 каплям раствора соли железа (III) – FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ – прибавьте столько же раствора гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровяная соль). К 1-2 каплям свежеприготовленного (почему?) раствора железа (II) – FeCl_2 , FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ прибавьте такой же объем гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль).

Отметьте наблюдения и напишите для обоих опытов уравнения реакции, обратив внимание на то, что реактивом на ион Fe^{3+} служит цианидный комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, в состав которого входит железо (II), и, наоборот, реактивом на ион Fe^{2+} служит комплекс того же состава $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, но с центральным ионом железа (III).

Смешайте в отдельной пробирке по несколько капель растворов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметьте происходящие изменения.

Как объяснить тот факт, что $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, будучи производным железа (III), не дает окрашенного соединения с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в состав которого входит

железо (II), и, наоборот, производное железа (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не окрашивается при дополнении $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в котором содержится железо (III)?

ОПЫТ 2. К 1-2 каплям раствора сульфата меди (II) добавьте столько же раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметьте цвет образовавшегося осадка и напишите уравнение реакции.

ОПЫТ 3. Налейте в коническую пробирку 2-3 капли раствора нитрата ртути(II) и получите из нее тетраиодомеркурат (II) калия (см. опыт 4 раздел 7.3.1.3.), избегая при этом избытка иодида калия сверх того количества, которое необходимо для растворения первоначально образующегося иодида ртути (II). Поэтому раствор иодида калия следует прибавлять отдельными каплями, тщательно встряхивая пробирку с HgI_2 , прежде чем прилить новую каплю раствора KI.

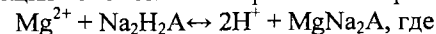
После получения прозрачного раствора $\text{K}[\text{HgI}_4]$ добавьте к нему 1-2 капли раствора нитрата серебра и отметьте цвет образовавшегося осадка тетраиодомеркура (II) серебра. Отцентрифугируйте осадок и слейте с него раствор. Перенесите осадок с помощью микрошпателя на фильтровальную бумагу и высушите, отжимая его между двумя листами фильтровальной бумаги.

Поместите часть кристаллов в сухую пробирку и подвергните слабому нагреванию, отмечая изменение их окраски¹.

7.4. Количественный анализ

7.4.1 Трилометрическое определение магния

Обменная реакция ионов магния с трилоном Б протекает по схеме:



A – анион динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон-Б).

Ход работы

Раствор пробы, объемом V_{Mg} (мл), содержащий ионы магния, помещают в мерную колбу на 100 мл, добавляют воду до метки и, закрыв пробкой, тщательно перемешивают.

Пипеткой отбирают в колбу для титрования емкостью 75 – 100 мл, 20 мл разбавленного раствора пробы (предварительно ополоснув ее этим раствором 2–3 раза), добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, несколько крупинок индикатора хромогена черного и медленно титруют стандартным раствором трилона Б до перехода вино-красной окраски в синюю (без сиреневого оттенка). Под конец, титрование проводят очень медленно.

Проводят 3–5 параллельных определений. Объемы, пошедшие на титрование отдельных проб анализируемого раствора усредняют.

Далее рассчитывают содержание магния во всей пробе (из 100 мл на титрование взята 1/5 часть): $C_{\text{Mg}} \cdot V_{\text{Mg}} = C_{\text{Tr}} \cdot V_{\text{Tr}}$, где C_{Mg} , C_{Tr} – эквивалентные кон-

¹ $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ относится к числу теплочувствительных соединений, или термоиндикаторов.

центрации исследуемого раствора и раствора трилона Б, соответственно;
 V_{Mg}, V_{Tr} — объемы исследуемого раствора и раствора трилона Б, соответственно.

Расчет:

$$C_{Mg} \cdot V_{Mg} = C_{Tr} \cdot V_{Tr} = z,$$

где z — количество эквивалентов ионов магния, (моль-экв);

откуда

$$m(Mg^{2+}) = z \cdot \mathcal{E}(Mg^{2+}) \cdot 5,$$

где $m(Mg^{2+})$ — масса ионов магния в 100 мл пробы.

7.4.2. Трилометрическое определение сульфат – ионов

Трилометрическое определение сульфат – ионов проводят согласно методике, приведенной ниже.

Ход работы

Раствор, содержащий ионы SO_4^{2-} , дозируют в мерную колбу на 100 мл, добавляют дистиллированной воды до метки и тщательно перемешивают, переворачивая колбу вверх дном. Приготовленным раствором дважды ополаскивают пипетку, после чего пипеткой отбирают по 20 мл (3–5 параллельных проб) и переносят раствор в колбы для титрования на 100 мл.

В каждую колбу пипеткой вносят 5 мл 0,15 моль/л раствора $BaCl_2$, ставят на плитку и кипятят 10 минут. После охлаждения добавляют пипеткой по 5 мл аммиачного буферного раствора и раствора комплексоната магния и несколько крупинок индикатора хромогена черного и, не отфильтровывая осадок, медленно титруют стандартным раствором комплексона III (трилон Б) до перехода вишнево-красной окраски в синюю (без сиреневого оттенка). Под конец, титрование проводят особенно внимательно и медленно.

Расчет

Для расчета берут среднее значение объема раствора комплексона III, пошедшее на титрование 1/5 части всего анализируемого раствора. Количество ионов SO_4^{2-} (г), рассчитывают по формуле:

$$m(SO_4^{2-}) = [C_{H1} \cdot V_1 - C_{H2} \cdot V_2] \cdot \mathcal{E}(SO_4^{2-}), \text{ г},$$

где C_{H1} и C_{H2} — эквивалентные концентрации растворов хлорида бария и комплексона III, причем $C_H = 2C_M$, моль-экв/л; V_1 и V_2 — объемы соответствующих растворов; $\mathcal{E}(SO_4^{2-})$ — молярная масса эквивалента иона, равная 1/2 его молярной массе.

7.4.3. Определение жесткости воды

Общая жесткость воды определяется при $pH > 9$.

Ход работы

В конические колбы помещают две параллельные пробы исследуемой воды объемом 20 мл, отмеренные пипеткой, приливают 10 мл аммиачного буферного раствора ($pH = 9,3 - 9,7$), добавляют немного индикатора эриохрома

¹ $\mathcal{E}(Mg^{2+}) = M/2$ — молярная масса эквивалентов для данной обменной реакции [3].

черного Т (0,1–0,2 г сухой смеси индикатора с NaCl в соотношении 1:100) и медленно титруют 0,1 н раствором трилона Б до перехода красной окраски (индикатор связан с ионами металлов) в синюю (свободный индикатор).

Расчет

Жесткость рассчитывают по формуле:

$$Ж_0 = 1000 \cdot V_{Tr} \cdot C_{Tr} / V_{Pr}, \text{ мг-экв/кг},$$

где V_{Tr} — объем трилона Б, пошедший на титрование (среднее из 2-х параллельных проб, мл);

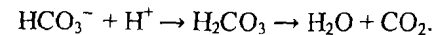
C_{Tr} — нормальность трилона Б, мг-экв/мл;

V_{Pr} — объем пробы, взятый на титрование, мл.

Карбонатная (или временная) жесткость воды.

Ход работы

К двум параллельным пробам исследуемой воды, объемом 20 мл, отмеренным пипеткой, добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 Н раствором соляной кислоты до оранжевого оттенка. При титровании протекает реакция:



При этом определяется временная жесткость, вызываемая присутствием в воде гидрокарбонатов.

Расчет

Временная жесткость рассчитывается по формуле:

$$Ж_K = 1000 \cdot V_K \cdot C_K / V_{Pr}, \text{ мг-экв/кг},$$

где V_K — объем трилона Б, пошедший на титрование (среднее из 2-х параллельных проб, мл);

C_K — нормальность трилона Б, мг-экв/мл;

V_{Pr} — объем пробы, взятый на титрование, мл.

7.4.4. Определение содержания железа

Определение железа проводят в растворе трисульфосалицилата железа.

Ход работы

В мерную емкость 50 мл помещают определенный объем исследуемой воды, отмеренной пипеткой (20 мл). Прибавляют 5 мл насыщенного раствора сульфосалицилата натрия или 10% раствора сульфосалициловой кислоты, затем добавляют 5 мл раствора аммиака (2:3), перемешивают содержимое колбы и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Через 10 мин. Измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с синим фильтром (длина волны 425 нм) в кювете толщиной 50 мм. В качестве раствора сравнения используют либо дистиллированную воду, либо раствор, приготовленный на дистиллированной воде с лобавкой всех реактивов.

Окрашенный в желтый цвет исследуемый раствор помещают в кювету фотоколориметра и производят отсчет по шкале прибора, а затем с помощью

калибровочного графика, по измеренной величине оптической плотности находят содержание железа в воде, в мг/кг.

Расчет

Содержание железа (X_{Fe}) вычисляют по формуле:

$$X_{Fe} = C_{ГР} \cdot 50 / V_{ПР}, \text{ мг/кг,}$$

где $C_{ГР}$ – содержание железа по калибровочному графику, мг/кг;

$V_{ПР}$ – объем анализируемой пробы, мл.

7.4.5. Определение содержания кремния

Ход работы

В мерную колбу, емкостью 50 мл помещают определенный объем исследуемой воды, отмеренный пипеткой (обычно 20 мл). Прибавляют 2 мл 10 % раствора молибдата аммония и перемешивают. Затем приливают 1 мл соляной кислоты (1:1) и вновь перемешивают, доводят объем дистиллированной водой до 50 мл и через 10 минут измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с синим фильтром (при длине волны 425 нм) в кювете шириной 50 мм. В качестве раствора сравнения используют либо дистиллированную воду, либо раствор, приготовленный на дистиллированной воде с добавкой реактивов.

Окрашенный в желтый цвет раствор помещают в кювету фотоэлектроколориметра и производят отсчет по шкале прибора, а затем с помощью калибровочного графика, имеющегося в лаборатории, по измеренной величине оптической плотности находят кремнесодержание воды, выраженное в мг SiO_2 /кг.

Расчет

Кремнесодержание воды (X_{SiO_2}) вычисляют по формуле:

$$X_{SiO_2} = C_{ГР} \cdot 50 / V_{ПР}, \text{ мг/кг.}$$

где $C_{ГР}$ – содержание оксида кремния по калибровочному графику, мг/кг;

$V_{ПР}$ – объем анализируемой пробы, мл.

7.5. Определение вязкости целлюлозы в медноаммиачном растворе [13]

Навеску подготовленной для исследования целлюлозы¹, необходимой для приготовления 1 %-го раствора, рассчитывают по формуле

$$g = V/100 \cdot k_{сух},$$

где g – навеска воздушно-сухой целлюлозы, г;

$k_{сух}$ – коэффициент сухости целлюлозы;

V – объем медноаммиачного раствора, мл.

В стеклянную толстостенную баночку с притертой пробкой для растворения помещают кусочки очищенной меди и навеску целлюлозы и наливают из

автоматической бюретки точно отмеренное количество медноаммиачного раствора с температурой $20 \pm 0,5$ °С, соответствующее рабочему объему баночки.

Баночку закрывают притертой пробкой, энергично встряхивают 1-2 мин и помещают в аппарат для взбалтывания. Продолжительность растворения составляет: для сульфатной небеленой целлюлозы 30-40 мин, для сульфитной небеленой целлюлозы средней жесткости 15-25 мин, для сульфатной мягкой целлюлозы 10 мин и для сульфатной и сульфитной беленой целлюлозы – 5-10 мин. Полноту растворения проверяют путем просматривания раствора в проходящем свете электрической лампы.

Баночку устанавливают под вискозиметр, термостатируемый при помощи водяной рубашки (ВДЖ), и засасывают раствор грушей до половины верхнего шарика. Для раствора целлюлозы с низкой вязкостью применяют вискозиметр с диаметром капилляра 1,2 мм (для растворов с высокой вязкостью – диаметр 1,5 мм). Наполненный вискозиметр термостатируют при температуре $20 \pm 0,2$ °С в течение 5 мин, после чего замеряют время истечения раствора между метками с помощью секундомера. Расчет вязкости в мПа производят по формуле

$$K = \eta/d \cdot t,$$

где K – константа вискозиметра;

d – плотность 1 %-ного медноаммиачного раствора целлюлозы, $0,97 \text{ г/см}^3$;

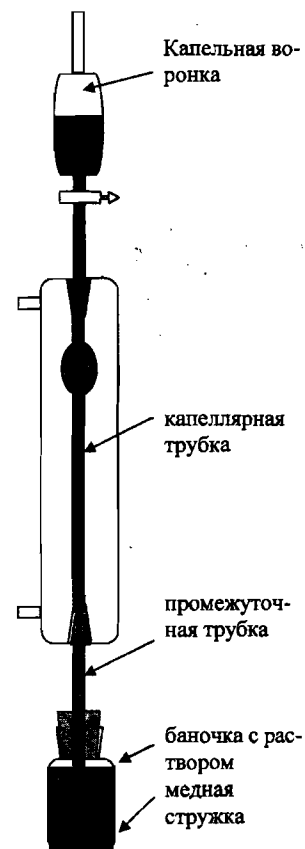
t – время истечения раствора, с.

Проводят два параллельных определения и вычисляют среднее арифметическое с точностью до целых значений, мПа. Расхождение между параллельными определениями не

должно превышать 8 %.

После каждой серии определений баночку промывают хромовой смесью.

Константу вискозиметра определяют по времени истечения из неё раствора химически чистой серной кислоты с известной концентрацией.



¹ Воздушно-сухой образец целлюлозы, с предварительно определенной влажностью, тщательно раздвигают на отдельные волокна препаровальными иглами, а затем берут навеску с точностью до 0,0001 г.

Приложение
Показатели констант нестойкости ионов ($pK = -\lg[K]$)

Центральный ион	pK_1	pK_{1-2}	pK_{1-3}	pK_{1-4}	pK_{1-5}	pK_{1-6}
Комплексы с аммиаком						
Ag ⁺	3,32	7,24				
Cd ²⁺	2,51	4,47	5,77	6,56		
Co ²⁺	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39
Co ³⁺	7,3	14,0	10,1	25,7	30,81	35,21
Cu ⁺	5,93	10,86				
Cu ²⁺	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,9
Ni ²⁺	2,68	4,80	6,40	7,47	7,99	7,91
Zn ²⁺	2,18	4,43	6,74	8,70		
Бромидные комплексы						
Ag ⁺	4,38	7,34	8,00	8,73		
Bi ³⁺	2,26	4,45	6,33	7,84	9,42	9,52
Hg ²⁺	9,05	17,33	19,74	21,00		
Pb ²⁺	2,23	3,00	2,83	2,93		
Гидроксиокомплексы						
Ag ⁺	2,30	4,0	5,2			
Al ³⁺	9,04			33,0		
Be ²⁺	7,48		15,21	15,0		
Bi ³⁺	12,4	15,8		35,2		
Cd ²⁺	4,17	8,33	9,02	8,6		
Co ²⁺	4,4	4,6	10,5			
Cr ³⁺	10,1	17,8		29,9		
Cu ²⁺	7,0	13,68	17,0	18,5		
Fe ²⁺	5,56	9,77	9,67	8,56		
Fe ³⁺	11,87	21,17	30,67			
Hg ²⁺	10,30	21,70	21,20			
Mg ²⁺	2,58					
Mn ²⁺	3,90		8,3			
Ni ²⁺	4,97	8,55	11,33			
Pb ²⁺	6,9	10,8	13,3			
Sb ³⁺		24,3	36,7	38,3		
Sn ²⁺	11,86	20,64	25,13			
Zn ²⁺	4,40	11,3	13,14	14,66		

Продолжение приложения

Центральный ион	pK_1	pK_{1-2}	pK_{1-3}	pK_{1-4}	pK_{1-5}	pK_{1-6}
Иодидные комплексы						
Ag ⁺	8,13	15,74	14,1	14,5	14,1	
Bi ³⁺	2,89			14,95	16,80	19,1
Cd ²⁺	2,28	3,92	5,00	6,10		
Hg ²⁺	12,87	23,82	27,60	29,83		
Pb ²⁺	2,30	3,68	5,44	6,20		
Роданидные комплексы						
Ag ⁺	4,75	8,23	9,45			
Cr ³⁺	3,08	4,8	5,8	5,4	3,8	
Cu ⁺		12,11	9,90	9,59	9,27	
Cu ²⁺	2,30	3,65	5,19			
Fe ²⁺	0,95	0,07				
Fe ³⁺	3,03	4,33	4,63	4,23	3,23	
Hg ²⁺		17,47	19,77			
Тиосульфатные комплексы						
Ag ⁺	8,82	13,46	14,15			
Cd ²⁺	3,94	6,48				
Cu ²⁺	10,27	12,22	13,84			
Fe ²⁺	2,17					
Fe ³⁺	3,25					
Фторидные комплексы						
Al ³⁺	7,10	11,98	15,83	18,53	20,20	20,67
Be ²⁺	5,89	10,83	14,39	16,38		
Cr ³⁺	5,20	8,54	11,02			
Fe ³⁺	6,04	10,74	13,74	15,74	16,10	16,10
Zr ⁴⁺	9,80	17,37	23,45			
Хлоридные комплексы						
Ag ⁺	3,04	5,04	5,04	5,30		
Bi ³⁺	2,43	4,7	5,0	5,6	6,1	6,42
Cu ⁺		5,35	5,63			
Hg ²⁺	6,74	13,22	14,07	15,07		
Pb ²⁺	1,60	1,78	1,7	1,4		

Окончание приложения

Центральный ион	pK_1	pK_{1-2}	pK_{1-3}	pK_{1-4}	pK_{1-5}	pK_{1-6}
Цианидные комплексы						
Ag ⁺		19,85	20,55	19,42		
Cd ²⁺	5,18	9,60	13,92	17,11		
Hg ²⁺	18,0	34,70	38,53	41,51		
Au ⁺		38,3				
Au ³⁺				56		

Библиографический список

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Интеграл-пресс, 2002. – 728 с.;
2. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. – М.: Высшая Школа, 1994 – 608 с.;
3. Зеленин К.Н. Химия. – СПб.: Специальная литература, 1997. – 688 с.,
4. Диккерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. В 2 т. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1992. Т.2. – 620 с.;
5. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов.-М: Экология, 1991. – 320 с.;
6. Федоров В.А., Комиссаренков А.А. Качественный анализ: методическое пособие для проведения лабораторных работ. – 3-е изд. – СПб.: СПбГТУРП, 2006. – 35 с.;
7. Гольбрайх З.Е. Практикум по неорганической химии. - 3-е изд., перераб. и доп.- М.: Высшая Школа, 1986. - 350 с.;
8. Луканина Т.Л., Сигаев В.Я., Овчинникова Т.Т. Общая химия. Часть 1, изд-е 3-е, испр. и доп. – СПб.: СПбГТУРП, 2005. – 103 с.;
9. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учебник для вузов. /Под ред. Стадничука М.Д. – 5-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 624 с.;
10. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. – СПб.: СПбГЛТА, 1999. – 628 с.;
11. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. В 5 т., т. 2. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – 673 с.;
12. Досон Р, Элиот Д., Элиот У., Джонс К. Справочник биохимика. /Перев. с англ. В.Л. Друцы, О.Н. Королевой. – М: Мир, 1991 –429 с.;
13. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г. Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. /Под редакцией В.М.Никитина. – М.: Лесная промышленность, 1965 – 412 с.;
14. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. – СПб.: Химиздат, 2001 – 784 с.

Оглавление

1. Введение	3
2. Основные сведения о координационных соединениях и их структуре..	-
2.1. Механизм образования координационного соединения и его структура ..	5
2.2. Номенклатура комплексных соединений	7
2.3. Изомерия координационных соединений.....	9
2.4. Устойчивость координационных соединений в растворах.....	10
3. Химическая связь в координационных соединениях.....	11
3.1. Метод валентных связей (МВС).....	-
3.2. Основы теории кристаллического поля лигандов	14
3.2.1. Стабильность комплексов	-
3.2.2. Окраска комплексов.....	16
4. Химические свойства комплексных соединений	17
4.1. Равновесия в системах, содержащих комплексные соединения.....	-
4.2. Кислотно-основные равновесия в растворах комплексных соединений.....	21
4.3. Гидратационные равновесия в растворах комплексных соединений.....	22
5. Основные направления использования комплексных соединений в природе, науке и технике.....	22
5.1. Комплексонометрия – количественный анализ	-
5.1.1. Количественный анализ воды.....	24
5.1.2. Определение содержания некоторых катионов и анионов.....	25
5.2. Комплексные соединения в ЦБП.....	26
5.2.1. Основные сведения о химическом составе древесины	-
5.2.2. Основы процесса делигнификации.	-
5.3. Комплексные соединения в производстве целлюлозы.....	28
5.3.1. Соединения металлов в составе древесины и их отрицательное влияние на производственные процессы.....	-
5.3.2. Стабилизирующее действие комплексных соединений	29
5.3.3. Комплексопаты и комплексоны - механизм их воздействия.....	29
5.4. Использование комплексных соединений при анализе целлюлозы.....	31
5.4.1. Определение вязкости и степени полимеризации целлюлозы в медноаммиачном растворе	33
5.4.2. Определение средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее раствора в кадоксене	34
5.5. Биологическое значение некоторых комплексных соединений	-
6. Получение некоторых комплексных соединений для аналитических целей	35
6.1. Приготовление медноаммиачного раствора.....	-
7. Практические и лабораторные задания	36
7.1. Контрольные вопросы и упражнения	-
7.2. Практические задания.....	38
7.3. Лабораторные задания	39
7.3.1. Качественный анализ.....	-
7.3.1.1. Свойства некоторых аквакомплексов (кристаллогидратов).....	-

7. 3.1.2. Получение и свойства некоторых аммиаков	-
7. 3.1.3. Получение и свойства ацидокомплексов.....	41
7. 3.1.4. Обменные реакции в растворах комплексных соединений.....	42
7.4. Количественный анализ.....	43
7.4.1 Трилометрическое определение магния.....	-
7.4.2. Трилометрическое определение сульфат – ионов.....	44
7.4.3. Определение жесткости воды.....	-
7.4.4. Определение содержания железа.....	45
7.5. Определение вязкости целлюлозы в медноаммиачном растворе.....	-
Приложение	48
Библиографический список.....	51

Анатолий Владимирович Буров
Алексей Алексеевич Комиссаренков
Татьяна Львовна Луканина

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Часть III

Координационные соединения и их использование
в целлюлозно – бумажном производстве
Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор М. А. Полтораки

Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2007 г., поз. 24

Подп. к печати 14.02.07. Формат 60x84/16.

Бумага тип. № 1. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 3,5. Усл.-печ. л. 3,5.

Усл. кр.-отг. 3,36. Тираж 200 экз. Изд. № 24. Цена "С" Заказ 1423.

**Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного
технологического университета растительных полимеров,
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.**