

Т. Л. Луканина

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
В КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ**

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2021**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики**

Т. Л. Луканина

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
В КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ**

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2021

УДК 676:634(075)1

ББК 35.77я7

Л 840

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена

В. Н. Пак;

доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

А. Н. Беляев

Луканина, Т. Л.

Л 840 Общая и неорганическая химия. Координационные соединения в комплексной химической переработке древесины: учебное пособие. — 3-е изд., доп и испр. / Т. Л. Луканина. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. — 90 с.

ISBN 978-5-91646-278-4

Учебное пособие подготовлено в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта Российской Федерации и предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки: 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства», 15.03.02 «Технологические машины и оборудование». Предназначено всем студентам, изучающим общую и неорганическую, аналитическую химию, химию древесины и синтетических полимеров.

В пособии приводятся краткие теоретические основы координационной связи и области использования координационных соединений в технологии производства целлюлозы, в анализе полуфабрикатов и водоподготовке, а также в процессах очистки сточных вод и прочих отходов производства от тяжелых металлов и т. п.

В заключении пособия даются практические знания и лабораторный практикум с использованием координационных соединений. В Приложении имеются необходимые справочные таблицы, список терминов и алфавитный указатель. Основное назначение пособия – активизировать индивидуальную самостоятельную работу студентов I – IV курсов для облегчения их познавательной активности.

Автор благодарен бывшим сотрудникам вуза Бурову А. В. и Комиссаренкову А. А. за помощь в написании 1-го издания данного учебного пособия.

УДК 676:634(075)1

ББК 35.77я7

ISBN 978-5-91646-278-4

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2021

© Луканина Т. Л., 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	6
1.1. Общие сведения о координационных соединениях.....	6
1.2. Механизм образования координационного соединения и его структура	7
1.3. Номенклатура комплексных соединений.....	9
1.4. Изомерия координационных соединений	11
1.5. Устойчивость координационных соединений в растворах	13
2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ..	14
2.1. Метод валентных связей (МВС)	14
2.2. Основы теории кристаллического поля лигандов	16
2.2.1. Стабильность комплексов.....	16
2.2.2. Окраска комплексов.....	18
3. СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	22
3.1. Оптические свойства комплексов.....	22
3.2. Летучесть комплексов.....	23
3.3. Растворимость комплексов	24
3.4. Равновесия в системах, содержащих координационные соединения	25
3.5. Кислотно-основные равновесия в растворах комплексных соединений.....	29
3.6. Гидратационные равновесия в растворах комплексных соединений.....	30
3.7. Окислительно-восстановительные равновесия комплексных соединений.....	30
4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРИРОДЕ, НАУКЕ И ТЕХНИКЕ .	32
4.1. Биологическое значение некоторых комплексных соединений	32
4.2. Комплексометрия – количественный анализ	34
4.2.1. Количественный анализ воды.....	35
4.2.2. Комплексные соединения в физико-химических методах анализа.....	37
5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПЕРЕРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....	39
5.1. Основные сведения о химическом составе древесины	39
5.2. Основные понятия о процессах делигнификации	39
5.3. Целлюлоза – основные представления о структуре и промышленном производстве.....	40
5.4. Комплексные соединения в производстве целлюлозы.....	41
5.4.1. Соединения металлов в составе древесины и их отрицательное влияние на производственные процессы.....	41
5.4.2. Стабилизирующее действие комплексных соединений.....	42
5.4.3. Комплексоны и комплексоны – механизм их воздействия.....	42
5.4.4. Медно-аммиачное волокно	44

5.5. Использование комплексных соединений при анализе целлюлозы.....	45
5.5.1. Определение вязкости и степени полимеризации целлюлозы в медно-аммиачном растворе.....	47
5.5.2. Определение средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее раствора в кадоксене	48
5.5.3. Определение средней степени полимеризации целлюлозы в ЖВНК	48
5.6. Красители. Красители для бумаги и картона	49
5.7. Координационные соединения алюминия в целлюлозно-бумажном производстве.....	52
6. ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ.....	54
6.1. Приготовление медно-аммиачного раствора.....	54
6.2. Приготовление и анализ раствора кадоксена	56
6.3. Приготовление раствора ЖВНК (железовиннонатриевого комплекса).....	58
7. КОНТРОЛЬНЫЕ, ПРАКТИЧЕСКИЕ И ЛАБОРАТОРНЫЕ ЗАДАНИЯ....	60
7.1. Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы	60
7.2. Практические индивидуальные задания.....	63
7.3. Лабораторные работы	64
7.3.1. Качественный анализ	64
7.3.2. Количественный анализ	69
7.4. Определение вязкости целлюлозы в медно-аммиачном растворе	72
7.5. Определение вязкости целлюлозы в кадоксене	73
7.6. Определение вязкости целлюлозы в ЖВНК.....	75
Приложение	77
Словарь терминов	79
Алфавитный указатель	85
Библиографический список	87

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие «Координационные соединения в комплексной химической переработке древесины» ставит своей целью – дать наиболее общее представление студентам о координационных соединениях, широко распространенных в природе и используемых при переработке древесины, для анализа сырья и материалов, для качественного и количественного анализа производственных сточных вод, а также в качестве красителей.

Представленный материал по теме координационных соединений в лесопромышленном комплексе, в частности ЦБП, обобщен впервые в данной работе. Пособие является третьим переизданием, обновленным и дополненным в соответствии с текущим моментом.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки: 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства», 15.03.02 «Технологические машины и оборудование», а также будет полезно всем студентам, изучающим общую и неорганическую, аналитическую химию, химию древесины и синтетических полимеров.

В работе представлены основные положения теории координационных соединений, отражено значение их в природе и жизни человека, применение в фундаментальных разделах науки и химической технологии, а главным образом, в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП).

Кроме того, работа содержит основные сведения по химии древесины, целлюлозы и материалов на основе целлюлозы (о волокнах и пленках).

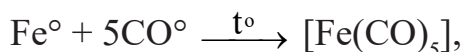
В пособии использованы термины из курса неорганической и аналитической химии, отчасти забытые студентами к концу обучения, поэтому авторы посчитали необходимым дать некоторые разъяснения в отдельном разделе «Список терминов». Это позволит не только первокурсникам, но также студентам, выполняющим дипломные работы, лучше понять материал и разобраться в отдельных разделах данного курса.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

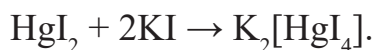
1.1. Общие сведения о координационных соединениях

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. Тем не менее комплексам присущи определенные признаки, главными из которых являются: наличие донорно-акцепторных связей, диссоциация на внутреннюю и внешнюю сферы. Это не позволяет причислить к ним, например, CrO_3 , H_2SO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и т.п.

Координационная природа некоторых соединений может быть установлена по их эмпирическим формулам. Так, с помощью реакций двойного обмена была доказана комплексная структура ряда соединений платины: $\text{PtCl}_4 \times 6\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \times 4\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \times 2\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_4 \times 2\text{KCl}$.

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 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

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.

Многие соединения металлов имеют необычные эмпирические формулы, яркую окраску. Главным отличительным признаком их является наличие двух и более химических групп, расположенных геометрически правильно относительно иона металла. Причем каждая группа может представлять собой независимую 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, $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ – **пати́на**.

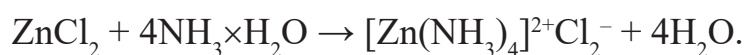
Велика роль комплексов в биологических процессах. Некоторые витамины и ферменты относятся к разряду комплексных соединений. Координационные соединения существуют в природе преимущественно в составе растительных и животных тканей.

Человек находит самое широкое практическое применение этим соединениям, используя их в качестве красителей, лекарственных препаратов (например: **миокризин, солганол** – для лечения ревматоидного артрита, **витамин В₁₂**). Для растворения многих природных полимеров и получения различных видов пленок, волокон и нитей используются водные растворы комплексов, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ (**куоксам**), железовиннонатриевый комплекс (**ЖВНК**), кадмий-этилендиаммин (**кадоксен**) и т.д.

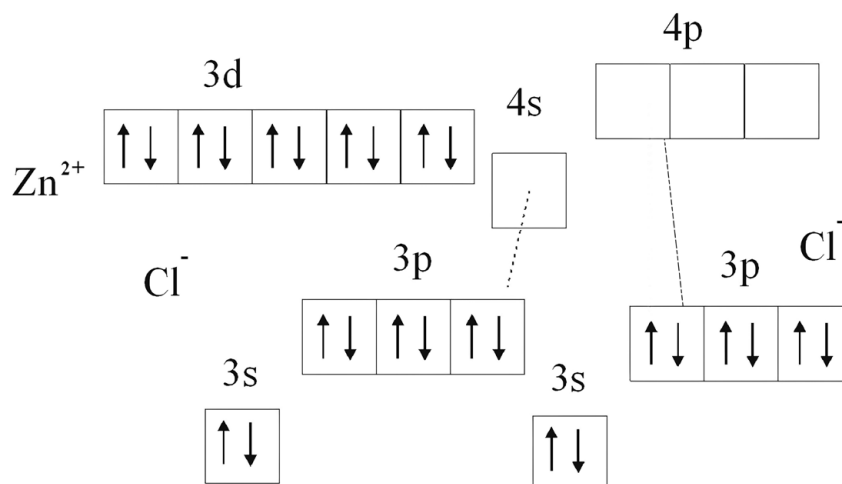
Роль комплексов в аналитической химии связана с возникновением аналитического сигнала, чаще всего в виде изменяющейся окраски раствора при проведении специфической качественной реакции, например, для определения наличия ионов железа в растворах используются: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – **желтая и красная кровяная соли**, соответственно. Посредством комплексных соединений проводят разделение компонентов сложной смеси. В количественном анализе «комплексометрия» выделена отдельным разделом титриметрия, которая объединяет большое число методов обнаружения различных элементов. Так, «спектрометрия» и «колориметрия» представлены большим разнообразием методик, основанных на образовании окрашенных комплексных соединений с определяемым компонентом пробы.

1.2. Механизм образования координационного соединения и его структура

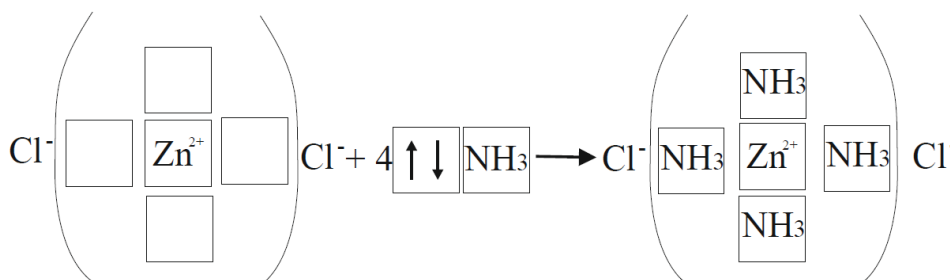
Механизм образования молекулы координационного соединения в упрощенном виде можно представить следующим образом. Соль поливалентного металла взаимодействует с избытком газообразного или концентрированного водного раствора аммиака по реакции:



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:



Комплексообразователь + лиганды → координационное соединение



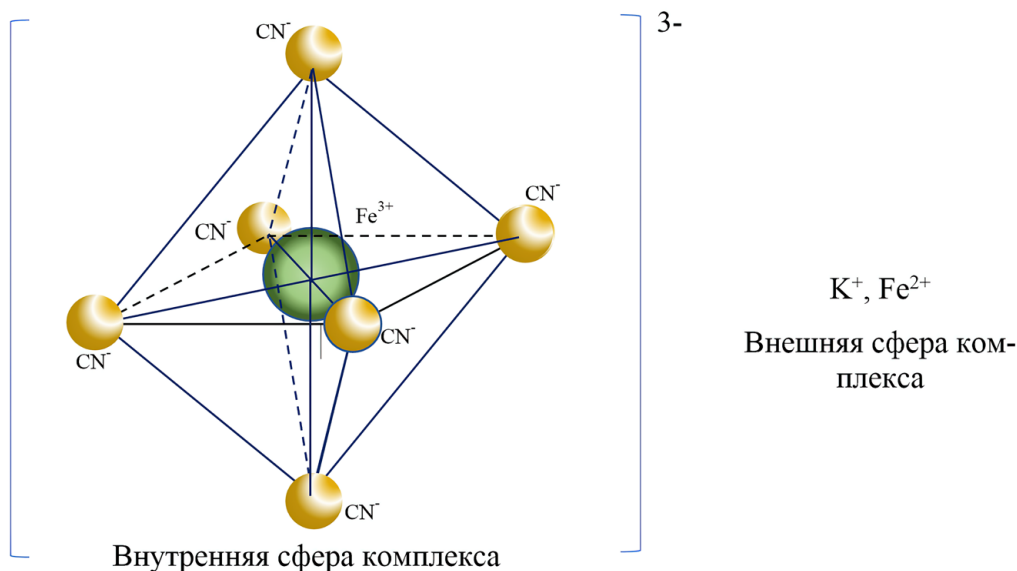
Таким образом, ион-акцептор выступает в роли *комплексообразователя* со своей внутренней сферой (М). Комплексообразователи с нулевым зарядом иногда называют *центральным атомом*. Частицы, связанные с ним силами межмолекулярной *донорно-акцепторной связи* (МДА) и окружающие его во внутренней сфере, называют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

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

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



где n , m , z – заряд комплексообразователя, лиганд и самой внутренней сферы, соответственно.



При этом заряд внутренней сферы определяется как $z = n + \sum (К.ч. \cdot m_i)$.

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 1.

$K^+Fe^{2+}[Fe^{3+}(CN)_6]^{3-}$ – 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.

1.3. Номенклатура комплексных соединений

Комплексообразователями могут выступать почти все элементы периодической системы, 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:

$$К.ч. \approx \text{валентность (M)} \times 2$$

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 не поделенными электронными парами или достаточно подвижными электронными парами π -связей. В составе комплексов лиганды имеют соответствующие названия (табл.1).

Таблица 1

Ионы	Названия	Ионы	Названия	Молекулы	Названия	Моле- кулы	Названия
I ⁻	иодо	OH ⁻	гидроксо	N ₂	дiazот	CO	карбонил
Cl ⁻	хлоро	CN ⁻	циано	N ₂ H ₄	гидразин	NO	нитрозил
CO ₃ ²⁻	карбо- нато	NCS ⁻	тиоци- анато	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 гетероароматических лигандов. Число донорных центров в лиганде может быть различным, и оно определяет его **координационную емкость** или **дентатность**.

Монодентатные (а) лиганды используют в качестве донорного только один атом и могут занимать одно координационное место около центрального атома. К ним относят, например,



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

Кислородсодержащие ионы могут быть как би-, так и монодентатными. Некоторые многоатомные лиганды образуют 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 динатриевая 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 – **нейтральный комплекс**.

Таким образом, координационные соединения могут содержать:

1) катионные комплексы – [Cu(NH₃)₄]²⁺; [Al(H₂O)₂(OH)₄]⁺, в этом случае название комплексообразователя – *русское*: тетраамминмеди (II), тетрагидроксо-диакваалюминия (III), соответственно;

2) анионные комплексы – [Fe(CN)₆]³⁻; [Au(Cl)₄]⁻, в этом случае название комплексообразователя – *латинское*: гексацианоферрат (III), тетрахлороаурат (III), соответственно;

3) нейтральные комплексы – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^\circ$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^\circ$ – пентакарбонилжелезо (0), тетракарбонилникель (0), соответственно, $[\text{Cu}_2^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2^\circ(\text{CH}_3\text{COO})_4^-]^\circ$ – 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:

Порядок перечисления названий составных частей комплекса:

К.ч.₁, Л₁, К.ч.₁, Л₁, К.ч.₂, Л₂, М, (валентность М), 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;

$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_3$ – нитрат диаминомоноаквамонопиридин-кобальта (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 3.1.

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): $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3(\text{OH})_2$,

гидроксид тетраамминмеди (II).

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 3.2.

$[\text{Cu}_2^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2^\circ(\text{CH}_3\text{COO})_4^-]^\circ$ – тетраацетодиаквадимеди (II),

$[\text{Co}_2^\circ(\text{CO})_8]^\circ$ – октакарбонилдикобальт.

1.4. 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 4.

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ существует по крайней мере в трех изомерных формах:

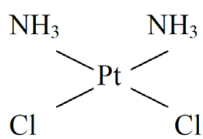
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексааквахрома (III) хлорид – фиолетового цвета,

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – моногидрат хлоропентааквахрома (III) хлорид – сине-зеленого цвета,

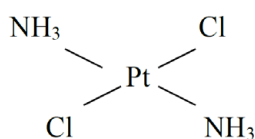
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дигидрат дихлоротетрааквахрома (III) хлорид – зеленого цвета.

Все эти изомеры при действии на них AgNO_3 образуют разное количество хлорида серебра: фиолетовое соединение – выделяет в осадок весь хлорид, синезеленое – $2/3$, а зеленое – только $1/3$ ионов хлора, имеющих 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: $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ – красно-фиолетового 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, дихлордиаммин платина $[\text{Pt}^{2+}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^\ominus$.

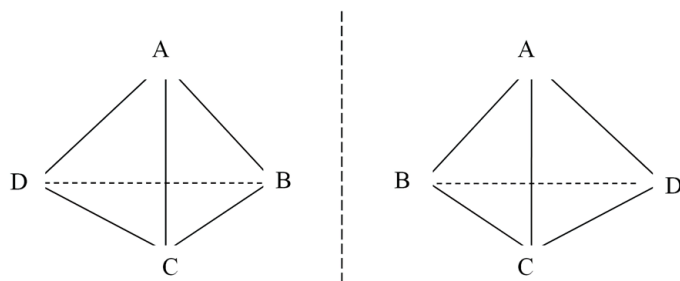


цис-



транс-

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



Зеркальная плоскость

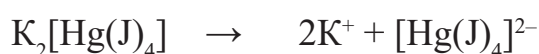
Правые и левые изомеры оказываются зеркальными изображениями друг друга, но не могут быть совмещены в пространстве. Такая особенность называется **хиральностью**. Примером может служить тетраэдрический комплекс с четырьмя разными лигандами, для которого существуют два изомера, относящиеся друг к другу 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 .

1.5. 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.

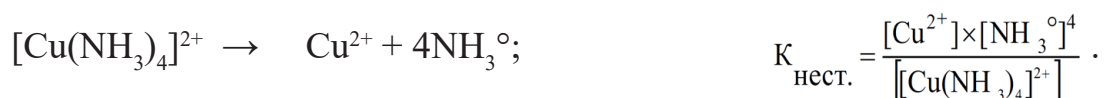
Внутренняя сфера комплекса является относительно устойчивой структурой и способна распадаться на свои составляющие лишь под воздействием сильнополярных соединений, кислот или щелочей:

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

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

где $[M]$ – концентрация ионов комплексообразователя, моль/л; $[L]_{K_{\text{ч}}}$ – концентрация лигандов данного вида в степени его координационного числа, моль/л; $[M(L)_{K_{\text{ч}}}]$ – концентрация самого комплекса, моль/л.

ПРИМЕР 5.



Значения констант нестойкости приводятся в Приложении. Диссоциация самого комплексного иона может происходить ступенчато, при этом лиганды постепенно удаляются из состава внутренней сферы.

В целом, на устойчивость комплексов оказывают влияние следующие факторы: природа центрального атома и лигандов; хелатный эффект; стерические факторы; влияние поверхностно активных частиц (ПАВ).

2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

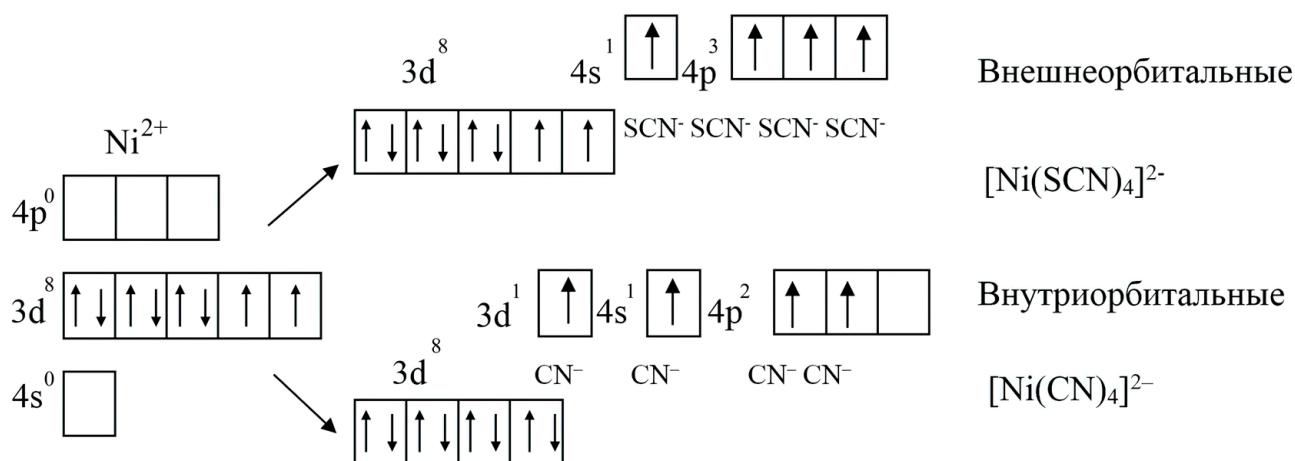
Образование *химической связи в координационных соединениях* объясняется использованием методов валентных связей (МВС) и молекулярных орбиталей (ММО), а также теории кристаллического поля. Рассмотрим некоторые из них.

2.1. 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 поведение 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.

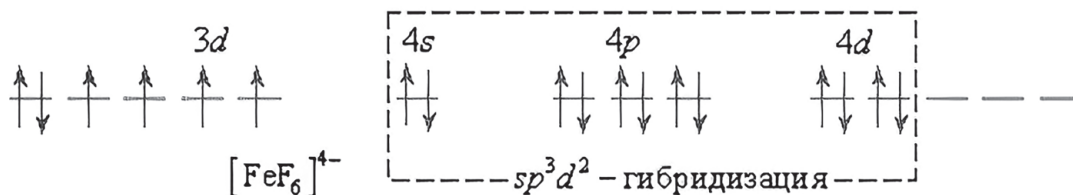


Форма молекул координационных соединений зависит от вида комплексообразователя и характера окружающих его лигандов.

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

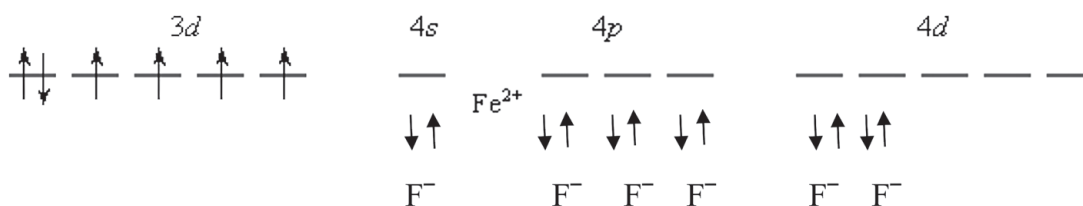
Образование парамагнитного иона $[FeF_6]^{4-}$ можно представить так.

Свободный ион Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^6$ и следующее распределение электронов по орбиталям:

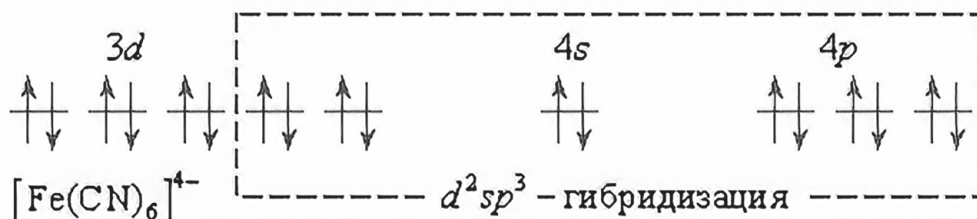


Шесть F^- ионов размещают по одной из своих неподеленных электронных пар на вакантных sp^3d^2 - гибридных орбиталях иона Fe^{2+} .

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**.

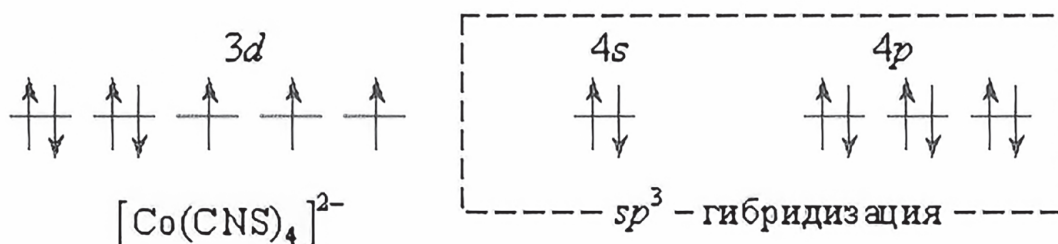


Ионы CN^- значительно сильнее взаимодействуют с ионом железа (II), следствием чего является спаривание d -электронов центрального иона и образование **низкоспинового** комплекса $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с d^2sp^3 -гибридизацией.

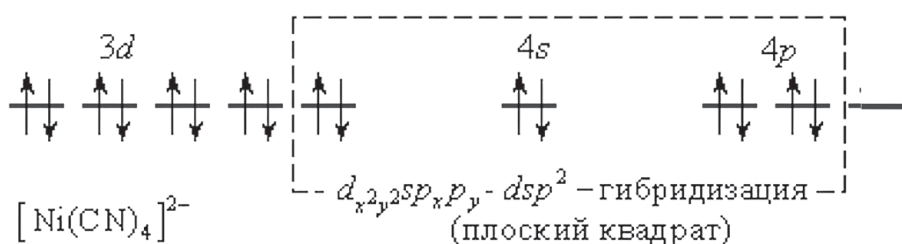


Такой тип гибридизации комплекса соответствует октаэдрической форме молекулы.

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 $[M^{\circ}(CO)_n^{\circ}]$. 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 $[Cr^{\circ}(CO)_6]$, $[Fe^{\circ}(CO)_5]$, $[Ni^{\circ}(CO)_4]$. У пентакарбонила железа $[Fe^{\circ}(CO)_5]$ - d^1sp^3 -гибридизация. Если же металл имеет нечетное число электронов, то карбонилы димерны: $[Mn^{\circ}(CO)_5]_2$, $[Co^{\circ}(CO)_4]_2$.

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, например, 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 , 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^- , NH_3 , 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.

2.2. Основы теории кристаллического поля лигандов

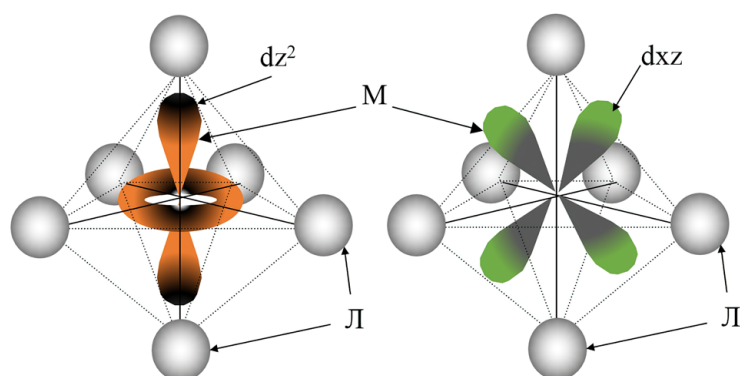
2.2.1. Стабильность комплексов

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.

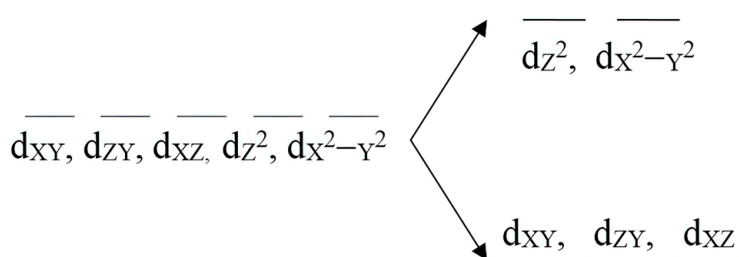


3. Лиганды создают вокруг себя электростатическое поле, которое способствует расщеплению энергии d- подуровней.

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

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 (см. рис. ниже).

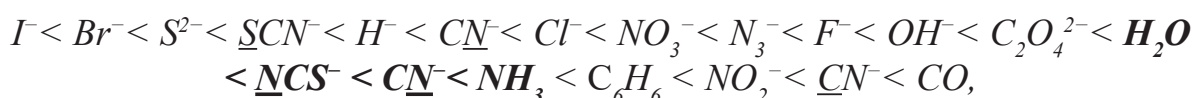


То есть в октаэдрическом поле лигандов d-орбитали расщепляются на две группы: трехкратно вырожденные (с равным значением энергии) – t_{2g} и двукратно вырожденные – e_g . Разница в энергии этих подуровней называется **параметром расщепления** (Δ): $\Delta = E(e_g) - E(t_{2g})$.

Величина Δ :

1) зависит от силы электростатического взаимодействия, чем больше *заряд комплексобразователя*, тем сильнее притяжение лигандов, тем больше они влияют на расщепление (Δ имеет большее значение),

2) увеличивается от элементов с низкой массой к элементам с высокой массой. *Спектрохимический ряд*, полученный опытным путём, отражает список лигандов, упорядоченных в порядке возрастания Δ [1]¹:



где молекулы воды и аммиака – полярны. В данном ряду подчеркнуты те координационные центры, которые, подобно цианид-иону, занимают два места из-за различного характера связи с комплексобразователем.

¹ Шрайвер Д., Эткинс П. Теория кристаллического поля // Неорганическая химия – Inorganic Chemistry. – Т. 1 – М.: Мир, 2004. – С. 359. – 679 с. – ISBN 5-03-003628-8.

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 расщепления комплекса не произойдет, и он 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 из 6 возможных электронов 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 $3/5\Delta$.

ПРИМЕР 6.

Расчет энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) 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 ЭСКП 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 .

Изменение ЭСКП представлено в таблице 2.

Таблица 2

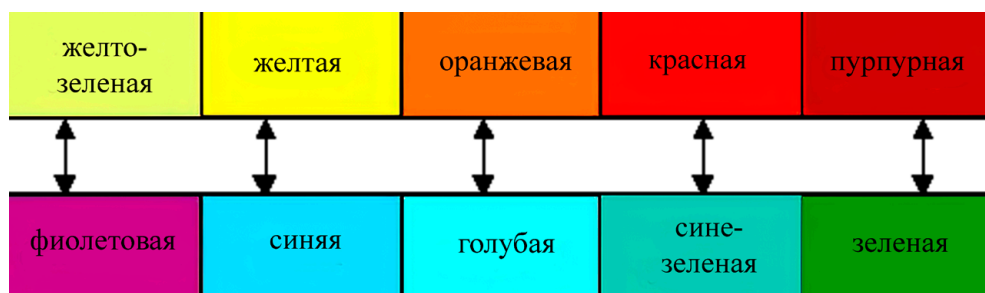
Лиганды слабого поля						Лиганды сильного поля					
d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}	d_z^2	$d_x^2-d_y^2$	ЭСКП	d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}	d_z^2	$d_x^2-d_y^2$	ЭСКП
↑					0,4	↑					0,4
↑	↑				0,8	↑	↑				0,8
↑	↑	↑			1,2	↑	↑	↑			1,2
↑	↑	↑	↑		0,6	↑↓	↑	↑			1,6
↑	↑	↑	↑	↑	0	↑↓	↑↓	↑			2,0
↑↓	↑	↑	↑	↑	0,4	↑↓	↑↓	↑↓			2,4
↑↓	↑↓	↑	↑	↑	0,8	↑↓	↑↓	↑↓	↑		1,8
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1,2	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1,2
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	0,6	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	0,6
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

Из таблицы следует, что увеличение числа электронов 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 значения ЭСКП выше.

2.2.2. Окраска комплексов

Окраска является отличительной особенностью значительной части координационных соединений. 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+} – ультрамариновые.



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.

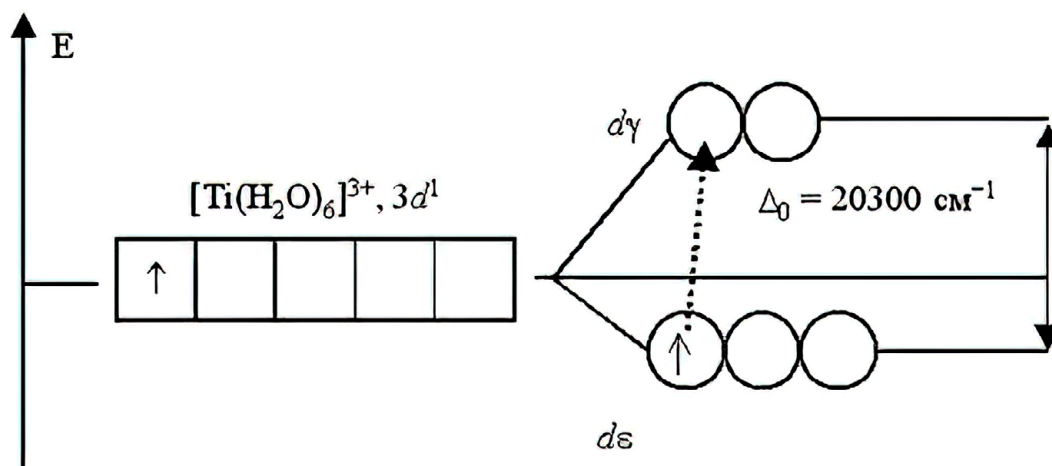
Видимая окраска соединения соответствует дополнительному цвету по отношению к цвету поглощаемых лучей (табл. 3); дополнительный цвет остается в сплошном спектре после того, как из него удален какой-либо спектральный цвет. Если же поглощаемая энергия слишком велика (ультрафиолетовая часть спектра) или слишком мала (инфракрасная), то соединение кажется бесцветным или белым. 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.

Таблица 3.

Спектральная область поглощаемого света	λ , нм	Соединение	Окраска
Ультрафиолетовая	<400	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	Бесцветная
Фиолетовая	400	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$	Желто-зеленая
Синяя	430	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Желтая
Голубая	480	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$	Оранжевая
Зелено-голубая	500	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	Красная
Зеленая	530	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	Пурпурная
Лимонно-желтая	560	<i>цис</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	Фиолетовая
Желтая	580	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Синяя
Оранжевая	610	<i>транс</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{NCS})]^+$	Голубая
Красная	680	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Зелено-голубая
Пурпурно-красная	720	<i>транс</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]^+$	Зеленая
Инфракрасная	>720	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	Бесцветная

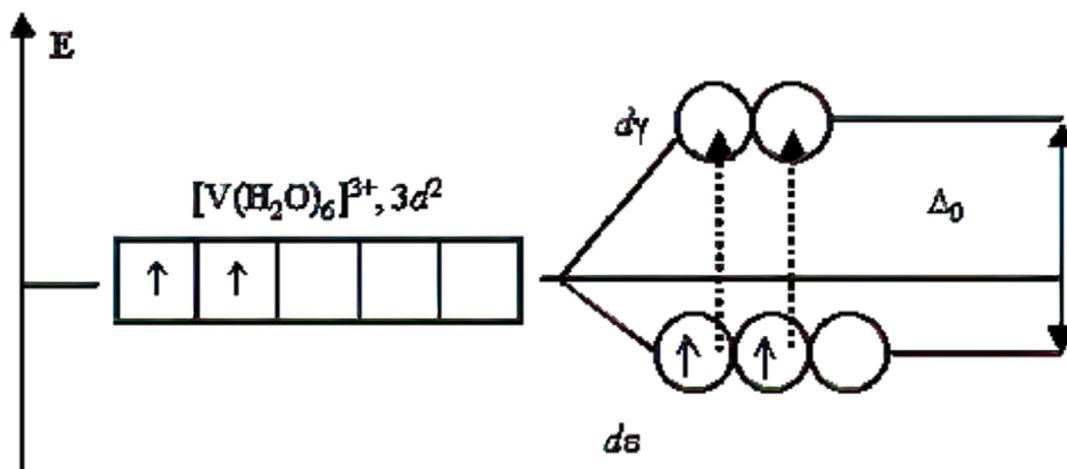
Фотоны света, проходя через раствор, взаимодействуют с электронами комплексообразователя, находящимися на низших энергетических уровнях, передают им свою энергию, заставляя электроны переходить на орбитали с более высокой энергией (табл. 3).

Например, при пропускании света через водный раствор, содержащий катионы гексаакватитана (III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, обнаруживается полоса поглощения света в желто-зеленой области спектра (20300 см^{-1} , $\lambda \approx 500 \text{ нм}$). Это связано с переходом единственного электрона комплексообразователя с d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} (d_e)-АО на d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ (d_g)-подуровень:



Поэтому раствор, содержащий $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, приобретает фиолетовый цвет (дополнительный к поглощенному желто-зеленому).

Раствор соли ванадия $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ имеет желто-зеленый цвет. Это также обусловлено соответствующими переходами электронов при поглощении ими части энергии светового луча. В основном состоянии, при электронной конфигурации V(III) $3d^2$, два неспаренных электрона занимают d_e -подуровень:



Существует всего два варианта перехода двух электронов на d_g -подуровень: либо оба электрона занимают d_g -АО, либо только один из них.

Любые другие переходы электронов, связанные с уменьшением суммарного спина, запрещены. Указанным переходам электронов, получивших избыточную энергию, соответствует полоса поглощения около 400 нм в спектре поглощения раствора хлорида гексаакванадия (III). Поглощение пурпурно-фиолетовой области спектра дает дополнительный цвет раствора – ярко-зеленый. Сила поля лигандов вызывает спаривание или не спаривание электронов d , следовательно, теория может объяснить наличие пара- или диамагнитных свойств комплексов.

Кроме того, окраска комплексов зависит от типа лигандов. Этот вопрос более подробно рассмотрен в следующем разделе.

3. СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Оптические свойства комплексов

Оптические свойства комплексных соединений представляют определенный интерес для некоторых аналитических методов определения ионов металлов. Способность комплексов поглощать свет (окраска) и способность их испускать свет под действием внешнего источника энергии (люминесценция) обусловлены особенностями электронного строения соединений данного вида. Молекулярные орбитали (МО) комплекса, обуславливающие их окраску, могут быть локализованы преимущественно на центральном атоме или лиганде, либо принадлежат всему комплексу в целом. В соответствии с этим различают три основных вида оптических электронных переходов:

- 1) переходы между орбиталями центрального атома ($d - d$, $f - f$);
- 2) переходы между орбиталями лиганда ($\pi - \pi^*$, $\pi^\circ - \pi^*$)²;
- 3) переходы с переносом заряда.

Переходы $d - d$ и $f - f$ локализованы на центральном атоме и могут реализовываться только в комплексах ионов, имеющих частично заполненные d или f орбитали, то есть для таких элементов, как лантаноиды или актиноиды. Такие ионы, как правило, окрашены, если они в виде аквакомплексов или в связи с другими лигандами: это Cr(III), Ni(II), Cu(II), Pr(III), Nd(III) и др. Акваионы Na, Ba, Al, Pb(II), d и f орбитали которых не заполнены или заполнены целиком – не окрашены. Окраска акваионов металлов зависит также от их степени окисления. Например, аквакомплекс Ti(III), электронная конфигурация которого $3d^1$, – окрашен в фиолетовый цвет, а Ti(IV) с $3d^0$ – бесцветный.

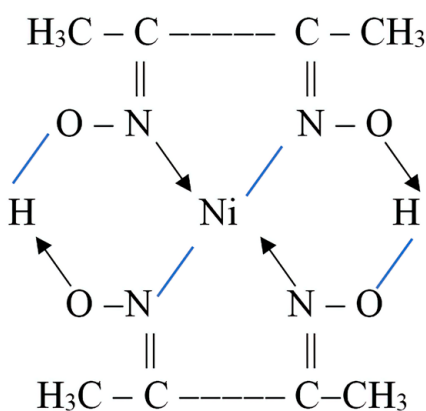
Рассматриваемые переходы – маловероятны, так как сопровождаются уменьшением суммарного спинового момента (Правило Хунда), поэтому интенсивность окраски соответствующих комплексов сравнительно мала. Кроме того, она определяется природой лиганда. Так, например, аммиачные комплексы меди (II), этилендиаминтетраацетатный комплекс хрома (III) или комплексы лантаноидов окрашены значительно интенсивнее, чем соответствующие аква-комплексы. Интенсивно окрашенные комплексы используют в аналитической химии, главным образом, для определения достаточно высоких содержаний элементов.

Переходы $\pi - \pi^*$, $\pi^\circ - \pi^*$ локализованы на молекулярных орбиталях лигандов, где несвязывающие орбитали имеют свободную электронную пару, например у O, N и др. Окраска этих комплексов обусловлена собственной окраской лигандов. Комплексообразователь (ион металла) взаимодействует с лигандом и модифицирует его электронную структуру, что вносит изменения в окраску всего комплекса и ее интенсивность. Так, например, *эриохром* черный Т в свободном состоянии в растворе при pH 8-10 окрашен в голубой цвет, а его комплекс с магнием при тех же условиях – в красный.

² π° - несвязывающая молекулярная орбиталь, π - связывающая МО, π^* - разрыхляющая МО

Окрашенный в свободном состоянии лиганд имеет в своем составе хромофорные специфические группировки, которые содержат двойные связи (π - хромофорные): $C=C-C=C$, $N=N$ или гетероатомы с неподеленными электронными парами (π° - хромофорные). Последние в аналитической химии используются редко, так как имеют малую интенсивность окраски.

Комплексы с окрашенными лигандами широко используются в химическом анализе для определения малых содержаний ионов металлов, в том числе непереходных и не имеющих собственной окраски: Ca, Mg, Al и др. В отдельных случаях окраска соединения возникает только при образовании комплекса. Это связано с возникновением МО, принадлежащей всему комплексу в целом. МО охватывают как π – электронную систему лиганда, так и d – электронную систему центрального атома. Например, диметилглиоксимат никеля.



Диметилглиоксимат никеля

Если поглощение света обусловлено переходами валентных электронов из основного состояния в возбужденное, то испускание света (**люминесценция**) – явление обратное. Люминесцентные свойства вызваны переходами между орбиталями, локализованными либо на центральном ионе, либо на лиганде.

Для комплексов с переносом заряда это явление несвойственно. Обычно этим свойством обладают комплексы лантаноидов и актиноидов, а также комплексы ионов d элементов с конфигурацией $d^{10}s^2$: [Tl(I), Pb(II), Bi(III), Sb(III)], d^{10} : [Cu(I), Au(I)], d^6 : [Ru(II), Os(II)]. Для многих из них методы люминесцентного определения являются наиболее чувствительными.

3.2. Летучесть комплексов

Повышенный интерес к летучим соединениям металлов объясняется их использованием для получения различного рода металлических и оксидных покрытий³, в газовой хроматографии, масс-спектроскопическом анализе и т.п. Возможность применения для этой цели того или иного комплекса определяется его способностью переходить в газовую фазу без разрушения молекул, или

³ Метод MOCVD, Metal Organic Chemical Vapour Deposition (химическое осаждение металлоорганических соединений из паровой фазы).

летучестью. При этом летучими называют соединения, способные испаряться и конденсироваться без изменения состава при умеренной (ниже 700 – 800 К) температуре. Признаками летучести является возможность возгонки или сублимации вещества.

К летучим координационным соединениям металлов относят: галогениды (ртути, мышьяка, урана), комплексы с монодентатными лигандами; борогидриды алюминия, гафния, циркония; комплексы с макроциклическими лигандами – хелаты; безводные нитраты и перхлораты; комплексы с лигандами π – акцепторного типа⁴; смешанные лигандные комплексы⁵: $\text{Th}(\text{DPM})_3\text{NO}_3$, $\text{Ln}(\text{HFA})_3 \cdot 2\text{TBF}$ и т.п.

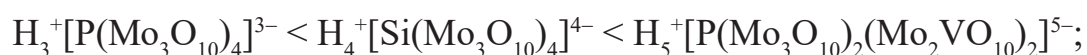
Максимальной летучестью обладают соединения, имеющие молекулярное строение с отчетливо выраженным ковалентным характером химической связи и нулевой расчетной степенью окисления металла. Тяжелые щелочные и щелочно-земельные металлы, образующие комплексы, обладают наименьшей летучестью по сравнению комплексами, образованными d- и p-элементами в качестве комплексообразователей.

3.3. Растворимость комплексов

Существует эмпирическое правило: «подобное растворяется в подобном». Так вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связей хорошо растворимы в полярных растворителях: воде, этаноле, жидком аммиаке. Неполярные вещества – в неполярных растворителях: бензоле, четыреххлористом углероде, керосине и т.п. Растворимость веществ определяется соотношением свободных энергий образования кристаллической решетки и сольватации. И та и другая энергия зависят от структуры вещества и природы растворителя. Согласно теории Гильдебрандта, растворимость неэлектролитов возрастает с уменьшением разности **параметров растворимости** (δ), $\delta = (\Delta H_s / V)^{1/2}$, где ΔH_s – теплота растворения, а V – молярный объем. Растворимость многих электролитов пропорциональна кубу диэлектрической проницаемости растворителя (ϵ)⁶. Обычно более растворимы вещества с большей склонностью к сольватации растворителем.

Так, в воде растворимость комплексов в целом уменьшается в ряду: заряженные >> незаряженные гидрофильные > незаряженные гидрофобные комплексы.

Заряженные комплексы (включая ионные ассоциаты) повышают свою растворимость в воде, как правило, с увеличением заряда иона:



и уменьшают с увеличением его размера:



⁴ π -комплексы — соединения, в которых центральный атом образует многоцентровые связи с лигандами в результате обобществления своих d-орбиталей с делокализованными π -орбиталями лигандов. Прототипом π -комплексов являются более простые алкеновые комплексы металлов, первый представитель которых — хлороплатинаткалия: $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$

⁵ DPM–дипивалоилметан; HFA–гексафторацетон; TBF–трибутилфосфат.

⁶ Химическая энциклопедия. – Т.4. – М.: «Большая Российская Энциклопедия», 1995 г.

Если же комплексы *незаряженные*, их растворимость существенно зависит от соотношения гидрофильных и гидрофобных фрагментов. Например, растворимость в воде хелатов ниже, если все координационные места центрального атома заняты хелатообразующим реагентом. Так, диметилглиоксимат никеля (II), образующий координационно насыщенный плоский квадратный комплекс с К.ч. = 4, состава: $[\text{Ni}(\text{HDm})_2]$, значительно хуже растворим в воде, чем аналогичные, координационно ненасыщенные октаэдрические комплексы: $[\text{Fe}(\text{HDm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{HDm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Co}(\text{HDm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Тем не менее, если органическая часть лиганда сравнительно велика и гидрофобна, она, вероятно, блокирует гидрофильные группы. В этом случае даже координационно ненасыщенные комплексы могут быть очень мало растворимы в воде по сравнению с имеющими насыщенные, но гидрофильные лиганды.

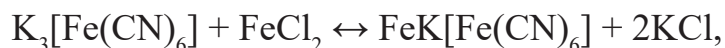
ПРИМЕР 7.

$\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2^-]^\circ$ – медный комплекс с аминокислотой.

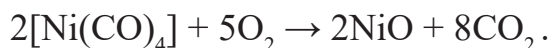
Таким образом, в аналитической химии для снижения растворимости комплексов применяют «эффект утяжеления» молекулы с целью осаждения нежелательных катионов, а для повышения растворимости используют органические реагенты, содержащие гидрофильные заряженные группы: $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{AsO}_3\text{H}^-$.

3.4. Равновесия в системах, содержащих координационные соединения

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



или в окислительно-восстановительных:

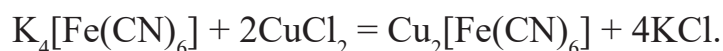


Чем больше константа нестойкости, тем менее прочным является данный комплекс. Образование прочных комплексных ионов может быть использовано для растворения труднорастворимых электролитов. Концентрация ионов в растворе определяется величиной произведения растворимости такого электролита. Добавляя в раствор 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 $K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ на несколько порядков меньше $K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. 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.

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 $[\text{AgI}_3]^{2-}$.

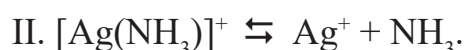
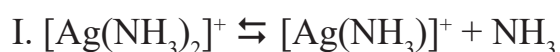
Тем не менее в растворах этих соединений, применяя более точные и чувствительные методы, можно обнаружить малую концентрацию ионов Ag^+ из $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и, соответственно, Ag^+ из $[\text{AgI}_3]^{2-}$, возникающих в процессе ступенчатой диссоциации самой комплексной частицы.

Устойчивые комплексные ионы значительно различаются по способности диссоциировать на составные части. Диссоциация достаточно устойчивых комплексных ионов, как и диссоциация слабых электролитов, может быть количественно охарактеризована константами равновесий, которые называются ступенчатыми константами нестойкости ($-\lg(K_{\text{н}}) = \text{p}K_{\text{н}}$, см. Приложение). Чем большую устойчивость проявляет комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости, и наоборот.

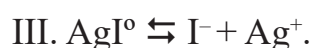
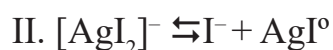
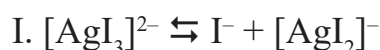
Для создания единой и удобной нумерации констант в процессе ступенчатой диссоциации комплексной частицы, обычно содержащей от одного до шести, а иногда и более лигандов, принята система обозначений, согласно которой индекс константы соответствует числу лигандов, находящихся во внутренней сфере комплексной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

Произведение ступенчатых констант нестойкости равно общей константе нестойкости, индекс которой показывает, из каких множителей она образовалась.

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



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



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

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

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

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

Величины, обратные константам нестойкости комплексных частиц, называются константами устойчивости ($K_{\text{уст}}$) или 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 однопипных 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 $K_{1-4} = 9,3 \cdot 10^{-13}$.

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} :	$1,5 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-14}$	$1,4 \times 10^{-20}$

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 8.

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

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

где $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,8$ моль/л, принимая, что последующей диссоциацией иона можно пренебречь, находим:

$$[\text{NH}_3] \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = \sqrt{(1,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,8)} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Для приближённого вычисления Ag^+ исходим из выражения

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

и, учитывая, что $[\text{NH}_3] \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$, находим:

$$[\text{Ag}^+] \approx K_1 = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

ПРИМЕР 9.

Вычислить концентрацию ионов и нейтральных частиц – $[\text{AgI}_2]^-$, AgI , Ag^+ и I^- 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 I^- и $[\text{AgI}_2]^-$ приблизительно равны. В таком случае

$$[\text{I}^-] \approx [[\text{AgI}_2]^-] = \sqrt{K_3 C} = \sqrt{(1,15 \cdot 10^{-2} \cdot 1,5)} = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л.}$$

Концентрация нейтральных молекул AgI определяется значением второй константы нестойкости

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

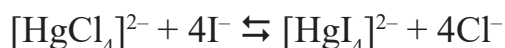
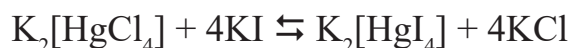
а для вычисления концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$ используется значение

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

Заменяя $[\text{I}^-] = 1,3 \cdot 10^{-1}$, 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 10.

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 ПР $\text{PR}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $\text{PR}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 10^{-18}$, благодаря чему при добавлении хлорид или ортофосфат-ионов к $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow + 2\text{NO}_2^-$ полученная малорастворимая соль выпадает в осадок.

ПРИМЕР 11.

Аммиачный комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ при достаточном избытке аммиака устойчив по отношению к хлорид-ионам, но разрушается при действии бромид-ионов:

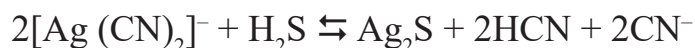


что значительно меньше PR_{AgCl} .

ПРИМЕР 12.

Тиосульфатный комплекс при сравнительно небольшом избытке тиосульфат-ионов устойчив по отношению к бромид-ионам, но разрушается при добавлении иодид-ионов ($\text{IP}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$): $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Цианидный комплекс разрушается лишь при действии H_2S или растворимых сульфидов:



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

3.5. 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, $[\text{Me}^{n+} \dots \text{RH}]^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Me}^{n+} \dots \text{R}]^{(n-1)+} + \text{H}_3\text{O}^+$, 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 *аква-комплексов*, называемых также кристаллогидратами. Кислая среда раствора $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ обусловлена равновесием $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+ + \text{H}^+$.

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 13.

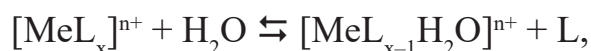




3.6. Гидратационные равновесия в растворах комплексных соединений

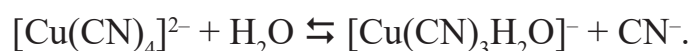
Гидратационные равновесия являются результатом обменного взаимодействия лигандов комплекса с молекулами воды. В случае неводных растворителей они получили название сольватационных равновесий.

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

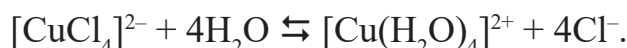


где x – координационное число иона Me^{n+} .

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 части.

3.7. Окислительно-восстановительные равновесия комплексных соединений

Введение лигандов в окислительно-восстановительную систему $\text{Me}^{+n}/\text{Me}^{+m}$ (окислительно-восстановительная пара или полуэлемент гальванической пары), в которой один или оба иона металла образуют с этим лигандом комплексы, изменяет стандартный окислительно-восстановительный потенциал, соответствующий полуреакции: $E = E^\circ + 0,0592/n_e \cdot \lg[\text{ox}]/[\text{red}]$.

Если полуэлемент составляют ионы одного и того же металла, например, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ или $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и т.п., то более устойчивые комплексы обычно образуют ионы окисленной формы. В таких случаях $[\text{ox}] < [\text{red}]$ и вследствие комплексообразования реальный потенциал окажется меньше стандартного. В случае, когда более устойчивые комплексы образует восстановленная форма, комплексообразование приводит к увеличению потенциала, то есть к увеличению окислительных свойств данной окислительно-восстановительной пары.

ПРИМЕР 14.

Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	- 0,56
$*\text{Fe}(\text{EDTA})^- + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{EDTA})^{2-}$	0,14
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36
$[\text{Fe}(\text{F})_6]^{3-} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 6\text{F}^-$	0,40
$[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	0,61
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77
$**[\text{Fe}(\text{DP})_3]^{3+} + \bar{e} \rightarrow [\text{Fe}(\text{DP})_3]^{2+}$	1,10
$***[\text{Fe}(\text{OF})_3]^{3+} + \bar{e} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OF})_3]^{2+}$	1,14
$****[\text{Fe}(\text{NO}_2\text{-OF})_3]^{3+} + \bar{e} \rightarrow [\text{Fe}(\text{NO}_2\text{-OF})_3]^{2+}$	1,25
В примере: *EDTA–этилендиамминтетраацетат ион; **DP–дипиридил; ***OF–о-фенантролин; ****NO ₂ -OF – нитро-о-фенантролин.	

Изменение E° при комплексообразовании при проведении аналитических реакций в необходимом направлении используется также для стабилизации неустойчивых в водных растворах степеней окисления элементов.

Так, аквакомплексы Co (III) окисляют воду до O₂, тогда как в присутствии аммиака, цианидной группы, нитрит – иона, наоборот, ион Co (II) легко окисляется кислородом воздуха с образованием устойчивых комплексов [Co(NH₃)₆]³⁺, [Co(CN)₆]³⁺, [Co(NO₂)₆]³⁺.

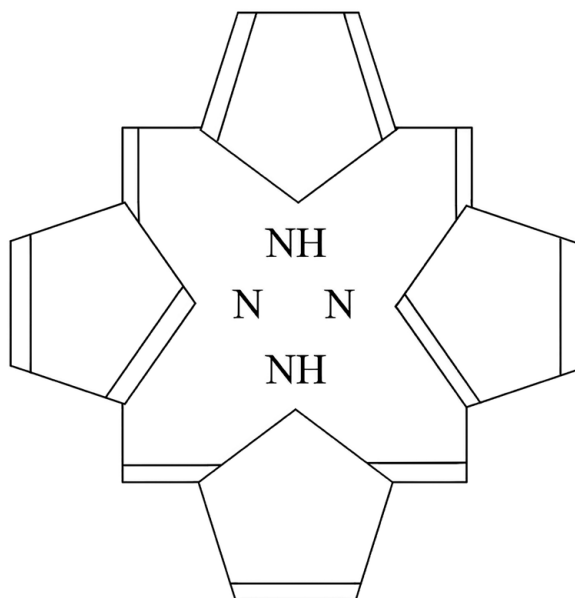
Окислительно-восстановительные системы типа [Fe(OF)₃]³⁺/[Fe(OF)₃]²⁺ представляют собой удобный индикатор для окислительно-восстановительного титрования. Интенсивно красный фенантролилат железа (II) при окислении переходит в бледно-голубой фенантролилат железа (III).

4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРИРОДЕ, НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

4.1. Биологическое значение некоторых комплексных соединений

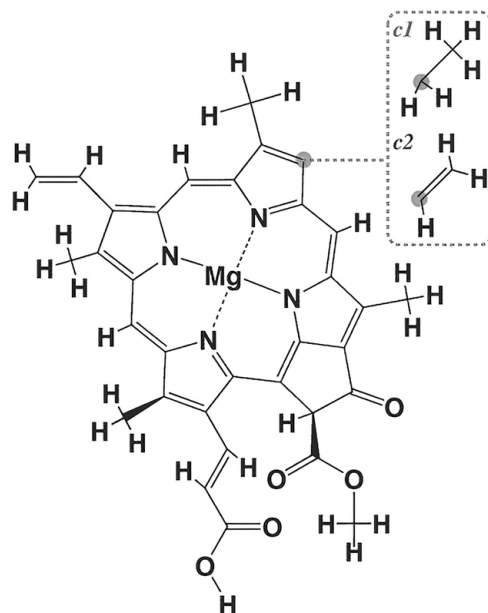
Комплексные соединения в организмах обычно координируются ионами переходных металлов, например, Mn, Co, Fe V (т.н. «биологически активные металлы»). Содержание этих металлов в организмах очень мало, и уже из этого можно сделать предположение, что значение комплексов должно быть связано с катализом, так как 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-комплексообразователи 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 =СН – группами.



Порфин

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 порфирина и иона железа, комплекс порфирина с ионом магния – **хлорофилл**).

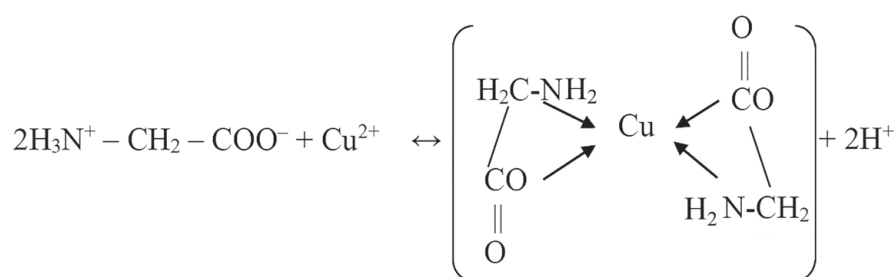


Хлорофилл

В несоординированном виде порфирины встречаются в качестве пигментов в скорлупе яиц, птичьих перьях и покровах червей. Порфирины – это ярко окрашенные соединения.

Особенно эффективное связывание ионов комплексообразователя происходит при реакции с полидентатными лигандами. Такие лиганды, благодаря двух и более электронодонорным центрам 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 видом лигандов такого типа является аминокислота – **глицин**.



Одним из наиболее эффективных хелатообразующих лигандов являются **ЭДТА (этилендиаминтетраацетат) или трилон Б**. Благодаря образованию устойчивых комплексов почти со всеми катионами металлов, за исключением щелочных, ЭДТА широко используется в аналитической практике, а в медицине – в качестве детоксиканта при выведении из организма ионов тяжелых металлов в виде растворимых комплексов.

4.2. Комплексометрия – количественный анализ

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

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

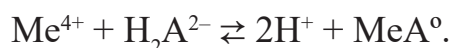
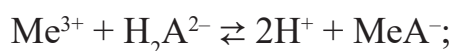
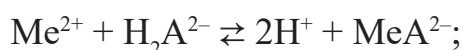


где H_2A^{2-} – является малодиссоциирующим соединением.

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 взаимодействует 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 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.

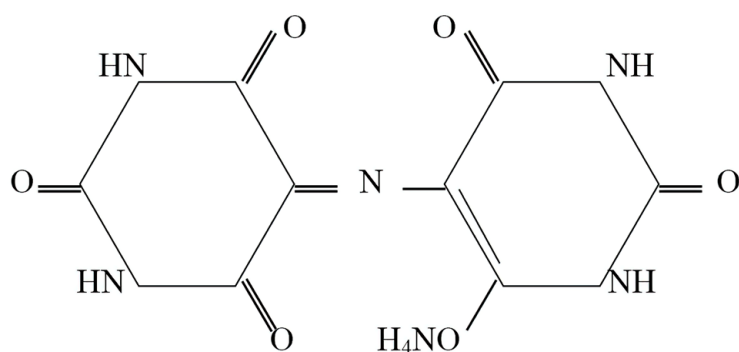
В объемном анализе комплексон III применяется для определения магния, кальция и других, преимущественно щелочно-земельных металлов, а также ионов редкоземельных элементов, ионов марганца, цинка, меди, никеля, алюминия

и многих других металлов. Комплексометрическое 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-Б происходит высвобождение индикатора и изменение окраски раствора.

В качестве индикаторов, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексные соединения, применяются некоторые органические вещества, например, *мурексид* (аммониевая соль пурпуровой кислоты), а также красители – *хромоген черный*⁷, кислотный хром-синий и другие. Хромоген черный образует с ионами металлов комплексные соединения вишнево-красного цвета, свободный индикатор окрашивает щелочной раствор в синий цвет.



Аммония пурпурат (мурексид)

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

Жесткая вода непригодна 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

⁷ Хромогены – вещества, содержащие хромофорные группы, то есть ненасыщенные связи, присутствие которых отвечает за окраску соединений.

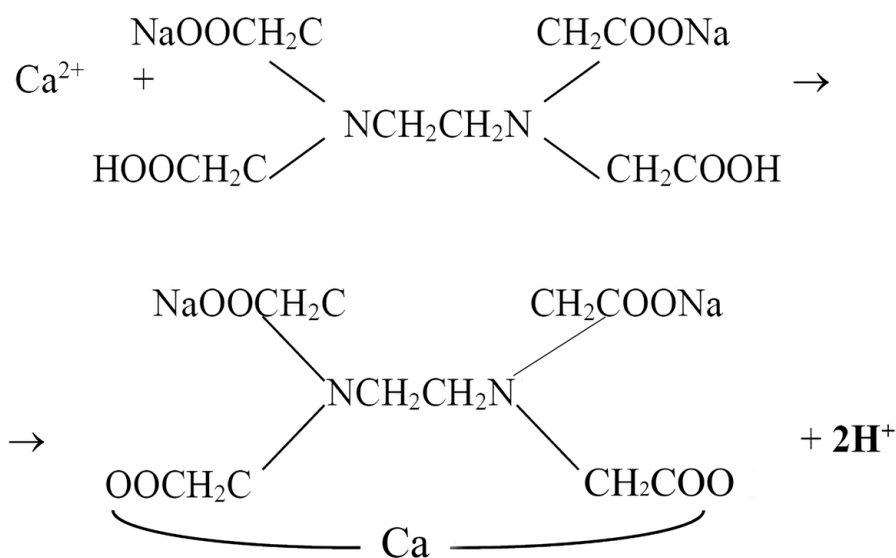
щелочноземельных и некоторых других двух- и трехвалентных металлов используется для анализа этого показателя.

Наличие ионов жесткости в технологической воде обуславливает увеличение зольности некоторых сортов бумаги. Так, один миллимоль – эквивалент жесткости соответствует содержанию 20,04 мг/кг Ca^{2+} , или 12,16 мг/кг Mg^{2+} . Для измерения малых степеней жесткости, характеризующих жесткость умягченных вод, принимается тысячная доля миллимоль–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:

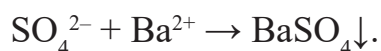


Полное связывание обоих ионов в комплексонаты (точка эквивалентности) сопровождается изменением окраски индикатора, высвобождающегося из его соединения с определяемым ионом. Комплексометрическое определение каждого иона производится при том значении pH, при котором этот ион образует с трилоном Б соединение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

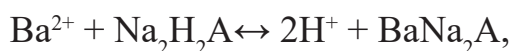
Для определения различных ионов используют индикаторы: для суммарного определения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (общая жесткость) – хромоген черный Т (эриохром) при pH 10 (переход окраски от красной к синей); для отдельного

определения кальция применяют мурексид (при рН 10,8...13,2, переход окраски от красной к фиолетовой).

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



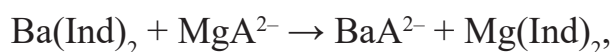
Объем взятого на титрование раствора и концентрация в нем ионов бария известны. Избыток ионов бария оттитровывают раствором трилона Б.



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.

4.2.2. Комплексные соединения в физико-химических методах анализа

Координационные соединения используют в различных физико-химических методах анализа (ФХМА): электрохимических, хроматографических, спектрофотометрических, фотоколориметрических и др.

Наиболее перспективным и применяемым в ФХМА является метод спектро- и фотоколориметрии. Данные методы пользуются огромным количеством комплексов, активно реагирующих с определяемым элементом с образованием окрашенных соединений, специфических для определяемого вещества.

- *Определение содержания железа.* Метод основан на том, что ион железа (III) образует с сульфосалициловой кислотой внутрикомплексные соединения различного цвета в зависимости от величины рН среды. При рН = 1,8 – 2,5 образуется окрашенный в буровато-розовый цвет комплексный катион FeSal^+ . (Sal^{2-} – ион сульфосалициловой кислоты), при рН = 4 – 8 – комплексный анион $\text{Fe}(\text{Sal})_2^-$ – бурого цвета, а при рН = 8 – 12 – трисульфосалицилат-ион $\text{Fe}(\text{Sal})_3^{3-}$ желтого цвета: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{Sal}^{2-} \rightarrow \text{Fe}(\text{Sal})_3^{3-}$.

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

Чувствительность анализа – 2 мкг железа в 50 см³ конечного объема при толщине слоя раствора 50 мм.

- *Определение кремнесодержания 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.

5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПЕРЕРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

5.1. Основные сведения о химическом составе древесины

Целлюлозно-бумажная промышленность – 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 сильно вытянутые 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 $\sim 10000^8$, 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 – высокомолекулярное соединение (в ряде литературных источников⁹ охарактеризован, как 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.

5.2. Основные понятия о процессах делигнификации

Производство волокнистых полуфабрикатов из древесины подразумевает ее разделение на отдельные клетки, что требует разрушения межклеточного

⁸ СП – число мономерных звеньев, остатков D-глюкозы в молекуле.

⁹ Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. – СПб.: СПбГЛТА 1999; Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. – М.: Экология, 1991; Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. – М., 1973; Лигнины / под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг; пер. с англ. – М., 1975; Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. – М., 1978.

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 древесины. 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 древесины удаляют порядка 90 % лигнина, получая небеленую целлюлозу. Дальнейшее удаление лигнина (делигнификацию) проводят уже с использованием других химических реагентов на стадиях отбелки.

Цель отбелки – не только удалить лигнин, но и придать волокнам определенные оптические характеристики, повышая белизну и уменьшая сорность. В случае производства механических масс, делигнификация не является целью отбелки; белизну повышают, разрушая хромофорные группы, придающие цвет волокнистой массе.

В современных технологических схемах производства белой 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. Целлюлоза – основные представления о структуре и промышленном производстве

Целлюлоза, клетчатка – главный строительный материал растительного мира, образующий клеточные стенки деревьев и других высших растений. Самая чистая природная форма целлюлозы – волоски семян хлопчатника.

Очистка и выделение. В настоящее время промышленное значение имеют лишь два источника целлюлозы – хлопок и древесина. Хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу и не требует сложной обработки, чтобы стать исходным материалом для изготовления искусственного волокна и неволокнистых пластиков. После того как от хлопкового семени отделены длинные волокна, используемые для изготовления хлопчатобумажных тканей, остаются короткие волоски, или «линт» (хлопковый пух), длиной 10 – 15 мм. Линт отделяют от семени, в течение 2 – 6 ч нагревают под давлением с 2,5 – 3%-ным раствором гидроксида натрия, затем промывают, отбеливают хлором, снова промывают и сушат. Полученный продукт представляет собой целлюлозу чистоты 99 %. Выход равен 80 % (масс.) линта, а остальное приходится на лигнин, жиры, воски, пектаты и шелуху семян.

Из древесины деревьев хвойных пород обычно производят древесную массу. Она содержит 50–60 % целлюлозы, 25–35 % лигнина и 10–15 % гемицеллюлоз и нецеллюлозных углеводов. В сульфитном процессе древесную щепу варят

под давлением (около 0,5 МПа) при 140° С с диоксидом серы и бисульфитом кальция. При этом лигнин и углеводородная часть древесины (преимущественно гемицеллюлозы) переходят в раствор, и остается целлюлоза. После промывки и отбеливания очищенная масса отливается в рыхлую бумагу и сушится. Такая масса на 88 – 97 % состоит из целлюлозы и вполне пригодна для химической переработки в искусственные волокна – вискозное волокно и целлофан, а также в производные целлюлозы – сложные и простые эфиры.

5.4. Комплексные соединения в производстве целлюлозы

5.4.1. 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. 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, K, Zn, Fe и Al. Несмотря на следовые количества этих элементов (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 волокнах. 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.

5.4.2. Стабилизирующее действие комплексных соединений

При отбелке и кислородно-щелочной обработке в качестве вспомогательных химических веществ используют соли магния, силикат натрия и комплексонны. 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 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 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 °С содержание магния при отбелке пероксидом должно более чем в 30 раз превышать содержание марганца, то при 120 °С это соотношение уже должно быть не менее 100.

Силикат натрия (натриевое растворимое стекло) – $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$, где m – кремнеземистый (силикатный) модуль со значениями от 1,5 до 3,5. Силикат натрия используют при отбелке механических масс пероксидом водорода. Также, как и магний, силикат образует комплексы с переходными металлами через кислородные или гидроксильные мостики, понижая каталитическую активность этих металлов, но активизирует молекулы пероксида водорода.

Силикат натрия в воде подвергается гидролизу, давая сильную щелочную реакцию. При $\text{pH} < 10,9$ 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.

5.4.3. Комплексонаты и комплексоны – механизм их воздействия

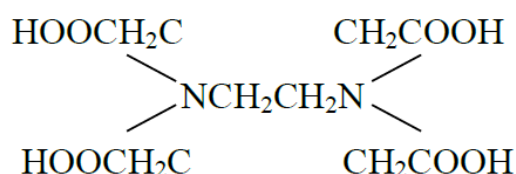
Комплексоны, в отличие от рассмотренных солей магния и силиката, в водных растворах образуют с катионами переходных металлов устойчивые внутримолекулярные соединения – **комплексонаты**. Высокая устойчивость комплексонатов объясняется тем, что при их образовании замыкаются два и более хелатных цикла (металлоцикла). 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**.

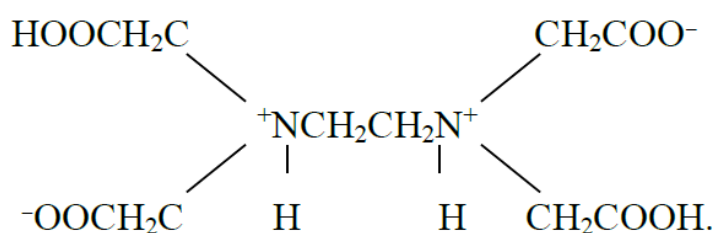
Обработка комплексонами используется для механических масс и целлюлозы перед их отбелкой пероксидом водорода, озоном, пероксокислотами и дитионитом натрия. Их применение обусловлено уменьшением концентрации катионов металлов с переменной валентностью, способствующих разложению этих отбеливающих реагентов. Снизить содержание катионов металлов в волокнистой суспензии можно и кислотной промывкой ($\text{pH} < 3$). Однако у комплексонов есть целый ряд преимуществ, в частности, возможность избирательного связывания катионов.

Органические комплексообразователи подразделяют на два класса: карбоксилсодержащие и фосфорсодержащие. Из более чем 200 промышленно выпускаемых комплексонов в ЦБП используют главным образом *карбоксилсодержащие* натриевые соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и диэтилен-триаминпентауксусной кислоты.

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, комплексон II),

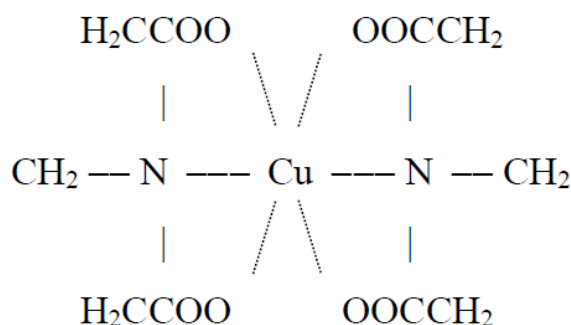


этилен-бис-(иминодиуксусная кислота), этилендинитрилтетрауксусная кислота, хелатон II при взаимодействии с катионами металлов выступает как гексаили пентадентатный лиганд. ЭДТА плохо растворяется в воде и органических растворителях. В твердом виде и в растворе имеет структуру **цвиттер-иона**:



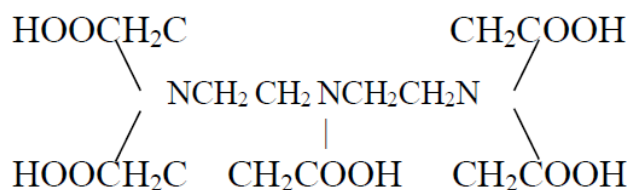
Такая структура делает две карбоксильные группы более кислыми по сравнению с двумя другими ($\text{pK}_{\text{a}1}$ 2,00; $\text{pK}_{\text{a}2}$ 2,66; $\text{pK}_{\text{a}3}$ 6,17; $\text{pK}_{\text{a}4}$ 10,24). На практике применяют растворимые в воде динатриевую (трилон Б, комплексон III, хелатон 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; Mg^{2+} – 8,69; Ca^{2+} – 10,70; Mn^{2+} – 14,04; Fe^{2+} – 14,33; Co^{2+} м 16,31; Cu^{2+} – 18,80 и Fe^{3+} – 25,16. Как видно, наименее устойчивы комплексоны 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 Co^{2+} , Cu^{2+} – 6, для Fe^{3+} , Mn^{2+} – 7). ДТПА также, как и ЭДТА плохо растворяется в воде и органических растворителях и применяется в виде растворимых в воде натриевых солей.



С катионами щелочноземельных и переходных металлов ДТПА образует растворимые в воде устойчивые комплексы. Значение логарифма константы устойчивости для Mg^{2+} равно 9,05; Ca^{2+} – 10,89; Mn^{2+} – 15,6; Fe^{2+} – 15,97; Co^{2+} – 19,27; Cu^{2+} – 21,53 и Fe^{3+} – 27,50. Как видно, ДТПА более эффективный комплексон для указанных переходных металлов по сравнению с ЭДТА, так как константа устойчивости комплексонов на 1,5 – 3,0 порядка выше.

5.4.4. Медно-аммиачное волокно

Медно-аммиачные волокна – это искусственные волокна целлюлозы, формуемые по мокрому способу из растворов медно-аммиачного комплекса целлюлозы в концентрированном водном растворе аммиака. Для повышения реакционной способности перед растворением целлюлозу измельчают и увлажняют, добавляя воду в количестве до 100 % от исходной массы. Прядильный раствор готовят растворением при 15-20°С и интенсивном перемешивании хлопковой или облагороженной древесной целлюлозы в медно-аммиачном растворе. Последний получают из $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или основного сульфата меди, например $5\text{Cu}(\text{OH})_2 \times 2\text{CuSO}_4$, и 25 % NH_3 , взятого в избытке. Компоненты раствора взаимодействуют между собой с образованием $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, который и образует с целлюлозой комплексное соединение.

Полученный прядильный раствор фильтруют через никелевую сетку и затем под вакуумом при 20 – 25 °С удаляют из него растворенный и диспергированный воздух; при этом из-за частичного испарения NH_3 его содержание в растворе снижается на 30 – 40 %.

Прядильный раствор – прозрачная темно-синяя жидкость с вязкостью от 10 (при формировании текстильной нити) до 100 Па·с (при формировании волокна); содержит 8 – 11 % целлюлозы, 3,2 – 4,4 % Cu , 6,5 – 7,5 % NH_3 .

В промышленности медно-аммиачные волокна и нити формируют по водному способу. Струйки прядильного раствора, выходящие из фильеры, поступают в коническую воронку. В эту же воронку из отверстий, расположенных рядом с фильерой, поступает умягченная вода. В результате частичного гидролиза медно-аммиачного комплекса целлюлозы и снижения концентрации аммиака происходит осаждение полимера.

В процессе осаждения в виде набухших, обладающих высокой пластичностью нитей происходит их вытяжка на $(10-15) \cdot 10^3$ %. Окончательное разложение медно-аммиачного комплекса целлюлозы осуществляется во второй ванне 1,5 – 2,0 %-м раствором H_2SO_4 . Число отверстий в фильерах при формировании текстильных нитей составляет 10 – 100, волокна – 1500 – 3600; диаметр отверстий 1,0 – 1,2 мм. Сформованное медно-аммиачное волокно обрабатывают разбавленным раствором H_2SO_4 для удаления Cu , промывают водой, авиважным составом и сушат при 65–75 °С.

Медно-аммиачные волокна выпускают в виде текстильных нитей (бемберг, бемсилки, купреза, купиони, купраколор) с линейной плотностью 2,8 – 107 текс и волокон (куприфиль), характеризующихся высокой гигроскопичностью, высокими скоростями влагопоглощения и водоотдачи, равномерной структурой, эластичностью, большой мягкостью, низкой плотностью. Однако медно-аммиачные волокна имеют невысокую прочность (15 – 22 сН/текс); потеря прочности в мокром состоянии 45–55 %; относительное удлинение при разрыве 15–18 %. Медно-аммиачные волокна окрашивают в массу (пигментами), а также прямыми, активными и др. красителями (см. гл. «Красители»).

Медно-аммиачные волокна применяют для изготовления бельевого трикотажа, плательных, сорочечных и подкладочных тканей, в смеси с шерстью и синтетическими волокнами, а также для производства плательных и костюмных тканей, ковров.

5.5. Использование комплексных соединений при анализе целлюлозы

Нахождение 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: прозрачным и желательно бесцветным, то есть должно произойти полное диспергирование молекул. Для этих целей 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*): $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ имеет темно – синий цвет, мало стабилен на воздухе, на свету и при повышенной температуре. Целлюлоза в его присутствии легко окисляется кислородом воздуха и разрушается, поэтому молекулярная масса ее, измеренная с помощью этого раствора, 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 медно-аммиачным растворам или растворам в куприэтилендиамина, а также в особых случаях по полученным из целлюлозы вискозным растворам. Для получения сравнимых результатов необходимо проводить измерение вязкости по одному и тому же методу в определенной аппаратуре при строгом соблюдении методики. Следует подчеркнуть, что при измерении вязкости растворов целлюлозы особенно тщательно необходимо контролировать температуру. Для большинства растворов целлюлозы и её производных изменение температуры на 1 °С 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 на 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 – диаметр, l – длина) 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

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

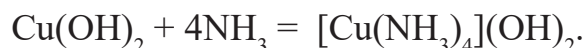
называют постоянной вискозиметра (K) и для расчета абсолютной вязкости применяют формулу: $\eta = K \cdot d \cdot t$.

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 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$).

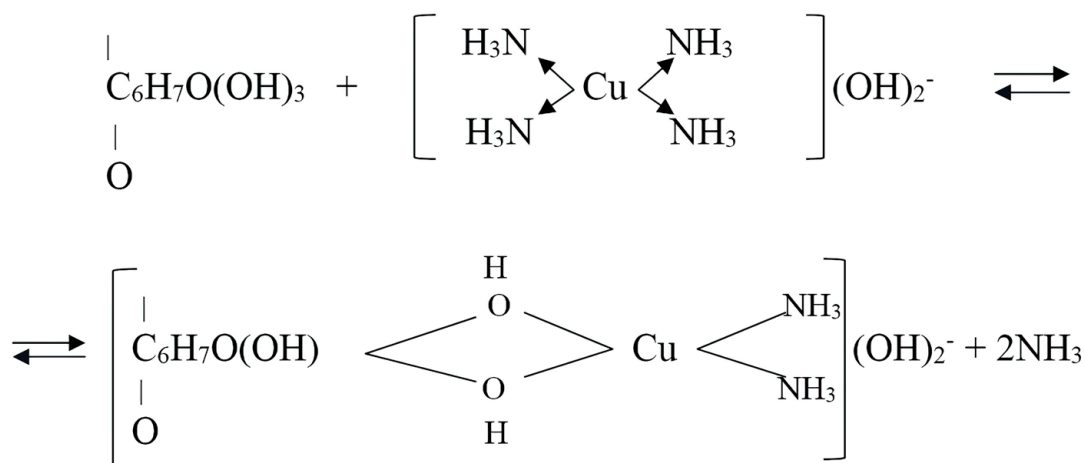
5.5.1. Определение вязкости и степени полимеризации целлюлозы в медно-аммиачном растворе

Метод основан на растворении целлюлозы в медно-аммиачном реактиве (реактив 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. При этом гидроксильные группы целлюлозы вытесняют часть молекул 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 медно-аммиачном растворе очень чувствительна к окислению кислородом воздуха. В результате окисления происходит деструкция целлюлозы

и снижается вязкость её раствора. Поэтому при определении вязкости медно-аммиачных растворов необходимо максимально сокращать время контакта раствора с воздухом. Иногда добавляют к медно-аммиачному 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 медно-аммиачном реактиве и определяют вязкость. Согласно методикам, ГОСТ 9105–74 и ГОСТ 25438–82 применяют вискозиметры типа ВПЖ–3 (см. рис. 7.2).

5.5.2. Определение средней степени полимеризации целлюлозы по вязкости ее раствора в кадоксене

Водный раствор кадоксена, как уже отмечалось, является бесцветным и устойчивым растворителем целлюлозы. Окисление целлюлозы в нем незначительно, что позволяет измерять ее вязкость обычными методами на воздухе.

Однако растворение целлюлозы в кадоксене при комнатной температуре протекает медленно и неполно. Целлюлозы с высокой степенью кристалличности и полимеризации растворяются медленнее, чем с низкой. Эти особенности необходимо учитывать при растворении различных образцов целлюлозы, полученных разными методами варки и отбелки.

Растворяющая способность кадоксена значительно увеличивается при понижении температуры и при добавлении в раствор небольших количеств гидроксида натрия. Предварительное набухание целлюлозы в воде также способствует повышению ее растворимости в кадоксеновом растворе. Так как раствор кадоксена недостаточно светостоек, рекомендуется хранить его в темноте.

Среднюю степень полимеризации целлюлозы можно также найти по таблицам, приведенным в приложении ГОСТ 25438—82.

Водный раствор кадоксена является бесцветным и устойчивым растворителем целлюлозы. 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 $0,03 \text{ мм}^2/\text{с}^2$.

5.5.3. Определение средней степени полимеризации целлюлозы в ЖВНК

При определении характеристической вязкости и средней степени полимеризации целлюлозы широкое применение нашло комплексное соединение – железовиннонатриевый комплекс (ЖВНК), представляющий собой комплекс железа с тартратом натрия в растворе гидроксида натрия.

Раствор ЖВНК может быть получен из готового кристаллического комплекса с добавкой тартрата натрия и гидроксида натрия. Этот раствор рекомендован для использования в международном стандарте.

Растворы комплекса, содержащие нитрат железа в качестве источника ионов железа, чувствительны к действию кислорода воздуха. При замене нитрата железа хлоридом железа растворы ЖВНК становятся устойчивыми к кислороду.

Растворимость целлюлозы в растворе ЖВНК зависит от температуры, содержания гидроксида натрия, морфологической и надмолекулярной структуры целлюлозы. Для полного растворения целлюлозы необходимо проводить процесс растворения при температуре не выше 6 °С, поскольку с повышением температуры растворимость целлюлозы в ЖВНК значительно снижается. Кроме того, с повышением концентрации гидроксида натрия растворимость древесной целлюлозы в ЖВНК резко снижается, а растворимость регенерированной, а также хлопковой целлюлозы возрастает. Отмечено также, что различия в морфологической и надмолекулярной структуре образцов целлюлозы значительно сильнее сказываются на растворении в ЖВНК, чем на растворимости в куоксаме и кадоксене.

Преимуществом растворов целлюлозы в ЖВНК перед медно-аммиачными является достаточно высокая их устойчивость к окислительному воздействию даже при сравнительно продолжительном хранении. При правильном подборе условий растворения в ЖВНК могут быть растворены и высокомолекулярные препараты целлюлозы.

Благодаря более светлой окраске (светло-зеленой) железовиннонатриевого комплекса возможна достаточно точная визуальная оценка растворов целлюлозы. Метод основан на определении времени истечения из капиллярного вискозиметра разбавленного раствора целлюлозы и растворителя¹⁰.

5.6. Красители. Красители для бумаги и картона

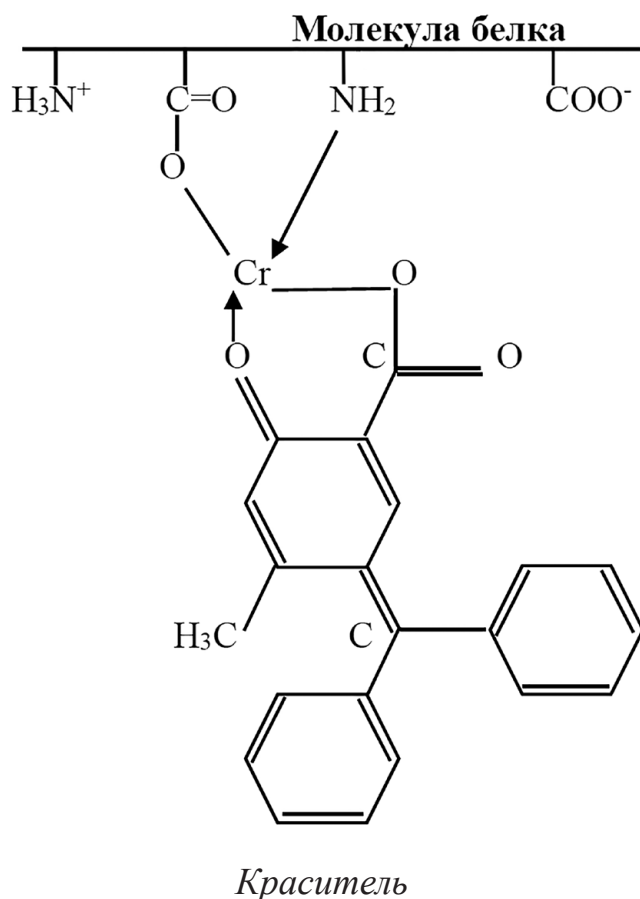
В ЦБП красители используют для придания изделиям определенных потребительских качеств, в том числе белизны, печатных свойств, повышения качества изделий из низкосортного дешевого сырья.

Все красители можно подразделить на группы: кислотные, основные, прямые, протравные, металлсодержащие, активные, кубовые, сернистые, дисперсные, растворимые в органических средах, специальные пигменты и лаки, окислительные красители. Некоторые из них представляют определенный интерес, поскольку являются соединениями с координационной связью.

Так, *протравные красители* пригодны для окрашивания природных белковых молекул, имеющих волокнистую структуру¹¹. В ЦБП они могут иметь лишь очень ограниченное применение, например, при производстве нетканых материалов из текстильных волокон.

¹⁰ Метод определения характеристической вязкости железовиннонатриевого раствора целлюлозы для химической переработки, соответствует Международному стандарту МС ИСО 5351/2—81.

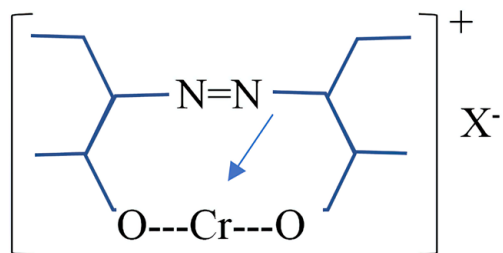
¹¹ По сравнению с кислотными красителями однохромовые образуют на белковых волокнах окраски менее яркие и чистые, но значительно более устойчивые к различным физико-химическим воздействиям. Это объясняется способностью однохромовых красителей к образованию комплексных соединений с хромом, сопровождаемой уменьшением растворимости красителя, и к образованию дополнительной связи между красителем и волокном через атом хрома. С появлением металлокомплексных красителей практическое значение однохромовых красителей резко уменьшилось.



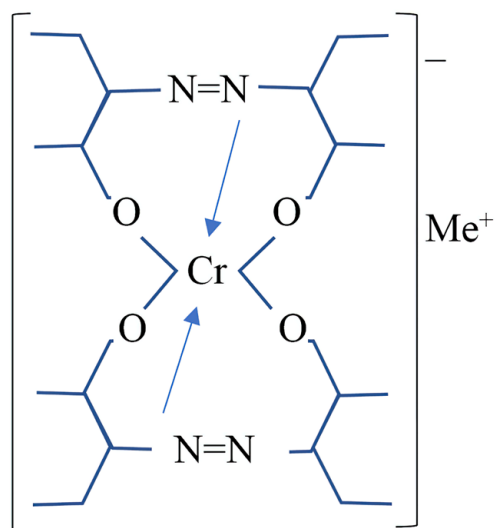
Металлсодержащие красители. Усовершенствованным способом крашения кислотными и протравными красителями является крашение **металлсодержащими (металлокомплексными)** красителями. Они представляют собой готовые внутрикомплексные соединения красителей с металлами. Технология крашения металлсодержащими красителями мало отличается от технологии крашения обычными кислотными красителями. Образующиеся же окраски являются очень прочными к различным воздействиям. В качестве комплексообразующего агента обычно применяют соли хрома (III), реже соли кобальта, никеля и железа (III).

Металлсодержащие красители представляют собой комплексы трех типов (X – кислотный остаток, Me – ион металла): *комплексы состава 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 3.*

Комплексы состава 1 : 1, т. е. такие, когда одна молекула азокрасителя соединена с одним атомом металла.



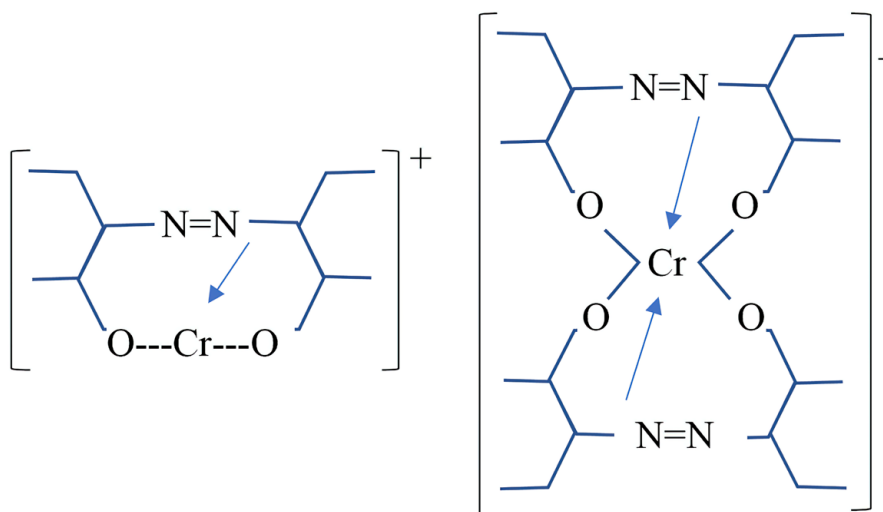
Комплексы состава 1 : 2, т. е. комплексы, в которых две молекулы азокрасителя связаны с одним атомом металла.



В металлокомплексных красителях состава 1 : 2 металлы, имеющие координационное число 6, прочно связаны с шестью лигандами.

Поэтому эти красители в отличие от металлокомплексных красителей состава 1 : 1 не образуют с волокнами координационных связей. Они прочно соединяются с ними с помощью ионных связей и Ван-дер-Ваальсовых сил.

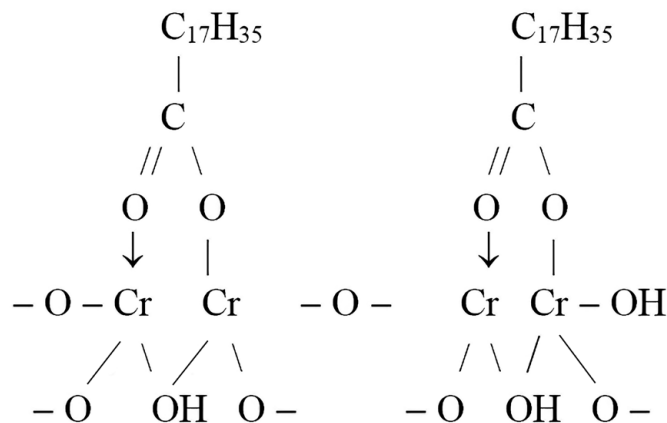
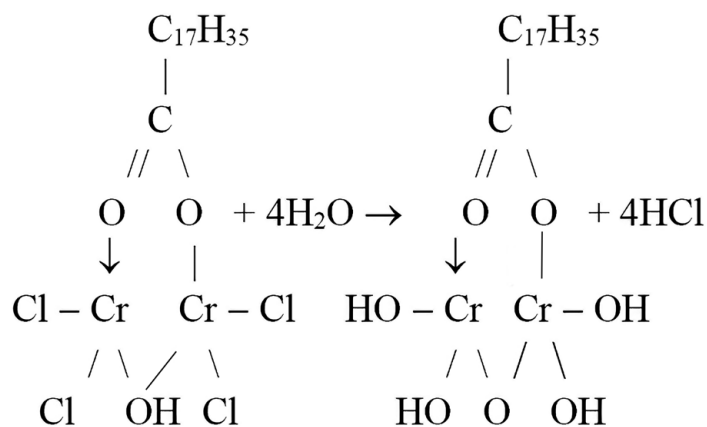
Металлокомплексные красители состава 2 : 3 представляют собой соединения катионного комплекса состава 1 : 1 с анионным комплексом состава 1 : 2 и при взаимодействии с белковыми волокнами образуют как координационные, так и ионные и адсорбционные связи. В состав *комплексов* состава 2 : 3 входят три молекулы азокрасителя и два атома трехвалентного металла.



Крашение металлсодержащими красителями не эквивалентно образованию комплекса на волокне (при протравлении и крашении), в каком бы порядке эти два процесса ни осуществлялись. Различие состоит не только в химическом строении комплекса волокно – краситель – металл, но и в том, что обычно выкраски из растворимых металлокомплексов ярче, чем при протравном крашении, однако последние часто являются более прочными.

Металлокомплексные красители состава 1 : 1 хорошо комбинируются между собой и дают широкую гамму оттенков. Красители состава 1 : 2 хорошо комбинируются не только между собой, но и с красителями других классов.

Кислотные металлокомплексные красители, выпускаемые в странах Запада, имеют такие наименования: *вофаланы*, *нейтраланы* и *польфаланы*, *хромоланы* и *осталаны*. Металлсодержащие красители, имеющие стабильные координационные комплексы, получают с азокрасителями, хиноноксимами и оксиантрахинонами.



Органические комплексы хрома и алюминия, кроме того, придают целлюлозным волокнам водоотталкивающие свойства. Так, например, хромстеарилхлорид при взаимодействии с водой гидролизуется, а гидролизованные молекулы хромстеарилгидроксида реагируют друг с другом с образованием труднорастворимого высокомолекулярного соединения, которое прочно удерживается целлюлозой и придает ей гидрофобность.

5.7. Координационные соединения алюминия в целлюлозно-бумажном производстве

При производстве бумаги и картона широко используются соединения алюминия, структура которых представляет собой аква- и гидроксокомплексы, устойчивые в щелочных средах. Сульфат алюминия, который обычно выделяется из растворов в виде кристаллогидрата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, образует бесцветные малоустойчивые комплексы типа $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

В водной среде катион Al^{3+} непосредственно окружен шестью молекулами воды. Такой гидратированный ион частично диссоциирован по схеме:



Константа его диссоциации равна $1 \cdot 10^{-5}$, т. е. он является слабой кислотой (близкой по силе к уксусной). Октаэдрическое окружение Al^{3+} шестью молекулами воды сохраняется и в кристаллогидратах ряда солей алюминия.

Соединения алюминия в виде хлористых солей (полиоксиалюминий-хлорид – техническое название «аквааурат») и сульфат алюминия (кристаллогидрат алюминия – техническое название «сернокислый глинозем») используют в качестве функциональной добавки при изготовлении бумаги с кислотной проклейкой. В данном сырье гидратированные соли алюминия участвуют в образовании соответствующих **резинатов**¹² с остатками органических кислот и тем самым обеспечивают необходимую проклейку бумаге. Аналогичные реакции протекают при осуществлении процесса крашения целлюлозных материалов с использованием в качестве протравы соединений алюминия.

При ступенчатом гидролизе гидратированных солей алюминия образуется коллоидный гидроксид с положительным **дзета-потенциалом**¹³. Это является условием для применения их в процессе очистки воды от коллоидных и взвешенных частиц методом коагуляции. При этом коллоидные частички гидроксида алюминия размером 1-100 нм выступают в качестве нейтрализатора зарядов коллоидных частиц водной среды, которые имеют отрицательный дзета-потенциал. Снижение дзета-потенциала частиц в водной среде способствует потере их агрегативной устойчивости, и эти частички образуют осаждающиеся конгломераты взвешенных частиц.

¹² При взаимодействии канифоли и едкого натра образуется **резинат** натрия – канифольное мыло, которое применяется при проведении реакций полимеризации, протекающих в эмульсиях. Канифольный клей для проклейки бумаги состоит из сплава резината натрия и до 30 % свободной канифоли. При проклейке в бумажную массу добавляют разбавленный раствор клея и осаждают канифоль из раствора разбавленным раствором сернокислого глинозема. Его кислые свойства способствуют подкислению имеющегося в клее резината натрия. На волокнах бумажной массы осаждаются тонкие частички канифоли и резината алюминия. При сушке бумажного полотна канифоль плавится и заклеивает поры бумаги, что снижает впитывающую способность бумаги.

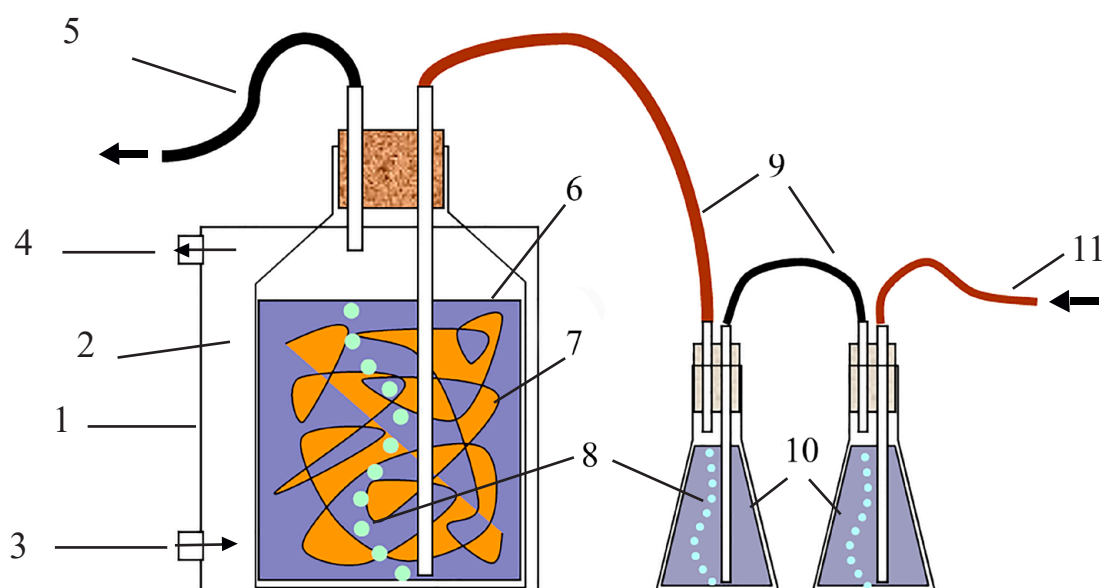
¹³ **Дзета-потенциал** – электрокинетический **потенциал** – разность **потенциалов**, возникающая между диспергированной частицей и дисперсной средой в силу их взаимного перемещения.

6. ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

6.1. Приготовление медно-аммиачного раствора

Медно-аммиачный 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 медно-аммиачного реактива состоит из стеклянной бутылки, помещенной в термостат, и двух склянок Тищенко (рис. 6.1).



*Рис. 6.1. Установка для получения медно-аммиачного раствора:
1 – водяной термостат, 2 – вода, 3 – вода в термостат, 4 – вода из термостата,
5 – отсос вакуумом, 6 – 25%-й раствор аммиака,
7 – медная стружка, 8 – пузырьки воздуха, 9 – резиновые трубки,
10 – раствор щелочи, 11 – подача воздуха (за счет работы насоса)*

Для приготовления реактива используют чистую красную медь в виде проволоки или стружки диаметром 1 – 2 мм и 25 – 27 %-й водный раствор аммиака.

В бутылку загружают свежую очищенную медь¹⁴ до 2/3 её объема и наливают до этого же уровня 27 %-й водный раствор аммиака, содержащий 0,2 % 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).

¹⁴ Медь осторожно очищают в стеклянной бутылке с резиновой пробкой 30 %-й азотной кислотой. Затем медь тщательно промывают водой, там же.

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 времени просасывание воздуха прекращают и определяют содержание меди и аммиака в растворе.

При достаточном содержании меди ($1,3 \pm 0,02$ %; $15,0 \pm 0,2$ % 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 в соответствии с методикой, приводимой авторами А. В. Оболенской и В. П. Щеголевым¹⁵.

Анализ медно-аммиачного реактива. Для приготовления раствора трилона Б концентрацией 0,02 моль/дм³ растворяют в воде 7,444 г этой соли в мерной колбе на 1 дм³. Титр полученного раствора устанавливают по раствору сульфата меди (CuSO₄·5H₂O) концентрацией 0,02 моль/дм³ следующим образом: отбирают пипеткой 25 см³ раствора сульфата меди концентрацией 0,02 моль/дм³ и вносят в коническую колбу вместимостью 500 см³. Добавляют в колбу 300 см³ дистиллированной воды, 20 см³ раствора аммиака концентрацией 1 моль/дм³ и приблизительно 0,2 г мурексида. (Индикатор мурексид готовят тщательным растиранием в ступке с хлоридом натрия в соотношении 1:100.) Титруют смесь в колбе раствором трилона Б до перехода цвета раствора от желто-зеленого через грязно-зеленый до сине-фиолетового. Для определения меди и аммиака 25 см³ медно-аммиачного реактива вносят пипеткой в мерную колбу на 250 см³, предварительно заполненную на 2/3 объема дистиллированной водой. Колбу ставят в термостат с температурой (20±0,2) °С и после 15 мин термостатирования доводят до метки водой с той же температурой. Из приготовленного разбавленного раствора отбирают пипеткой 25 см³, помещают в коническую колбу на 500 см³, добавляют три капли метилового красного и титруют раствором серной кислоты концентрацией 1,0 моль/дм³ (цвет раствора изменяется от синего через зеленый, желто-зеленый и желтый в розовый). К оттитрованному раствору добавляют 300 см³ дистиллированной воды, 20 см³ раствора NH₃ концентрацией 1,0 моль/дм³, приблизительно 0,2 г индикатора мурексида и продолжают титровать раствором трилона Б с C = 0,02 моль/дм³ (цвет раствора изменяется от грязно-зеленого через желто-зеленый и красно-фиолетовый в фиолетовый). Массовую долю меди Cu, г/дм³, рассчитывают по формуле:

$$\omega = (a \cdot 0,00127 \cdot 250 \cdot 1000) / 25 \cdot 25,$$

где a – расход раствора трилона Б концентрацией 0,02 моль/дм³ на титрование, см³; 0,00127 – масса меди, соответствующая 1 см³ раствора трилона Б концентрацией 0,02 моль/дм³, г.

Массовую долю аммиака NH₃, г/дм³, рассчитывают по формуле:

$$\omega = (b \cdot 0,017 \cdot 250 \cdot 1000) / 25 \cdot 25,$$

где b – расход серной кислоты концентрацией 1 моль/дм³ на титрование, см³; 0,017 – масса аммиака, соответствующая 1 см³ раствора серной кислоты концентрацией 1 моль/дм³.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,2 г/дм³ для меди и 2 г/дм³ – для аммиака.

¹⁵ Оболенская А.В., Щеголев В. П., Аким Г. Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1965. – 412 с.

Дозировка реактива. Изменить массу меди в реактиве при дозировке можно лишь в сторону понижения, поэтому получаемый медно-аммиачный реактив всегда должен содержать некоторый избыток меди. Для получения медно-аммиачного реактива точного состава проводят его дозировку добавлением водного раствора аммиака и дистиллированной воды, содержащего 2,0 г/дм³ сахарозы.

Если получен раствор, содержащий x г/дм³ Cu и y г/дм³ NH₃, то для получения раствора, содержащего 13 г/дм³ Cu и 200 г/дм³ NH₃, исходный раствор должен содержать меди более 13 г/дм³. Отношение x/y в исходном растворе должно быть больше 13/200, т. е. $200x/13 > y$, или $15,38x > y$. При $15,38x < y$ массу меди увеличивают, дополнительно пропуская через раствор воздух. При избытке меди объем добавляемого раствора аммиака $V_{(NH_3)}$, см³ рассчитывают по формуле:

$$V_{(NH_3)} = (15,38x - y)V/A,$$

где A – масса аммиака в водном растворе аммиака, применяемого для дозировки, г/дм³; V – объем полученного реактива, см³.

Общий объем раствора V_y должен составлять после дозировки, см³ $V_y = xV / 13 = 0,77xV$, тогда объем добавляемой дистиллированной воды $V_{(H_2O)}$, см³, составит:

$$v(H_2O) = V_y - (v(NH_3) + V).$$

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

6.2. Приготовление и анализ раствора кадоксена

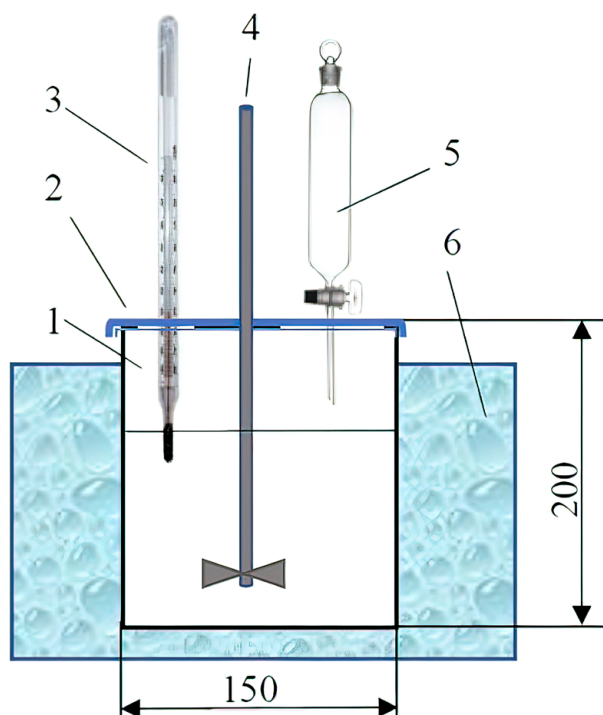


Рис. 6.2. Установка для получения кадоксена:

1 – круглый сосуд из нержавеющей стали, 2 – крышка из нержавеющей стали, 3 – термометр, 4 – мешалка, 5 – делительная воронка, 6 – охлаждающая баня со льдом

Раствор кадоксена (*кадмийэтилендиамина*) готовят на установке, изображенной на рис. 6.2.

Приготовление раствора кадоксена. В сосуд вводят 1 дм³ предварительно охлажденного до 0 ... 2 = °С (28,0 ± 0,2) %-ного раствора этилендиамина, приготовленного из 50 или 70 %-ного раствора. Сосуд помещают в баню со льдом и доводят температуру до -3 °С путем смешивания льда и хлорида натрия (технической поваренной соли). В охлажденный раствор при интенсивном перемешивании в течение 10 – 15 минут шпателем, маленькими порциями, через воронку добавляют 80,0 г оксида кадмия.

Необходимо следить, чтобы температура раствора не поднималась выше 3 °С и постоянно добавлять в баню новые порции льда и хлорида натрия. После введения всего количества оксида кадмия раствор продолжают перемешивать еще 40 – 45 мин (для образования гидроксида кадмия и насыщения им раствора). Время насыщения раствора от его начала составляет 2 ч. Полученный непрозрачный раствор белого цвета переливают в бутылку и оставляют на 1 ÷ 2 суток в темном месте для осаждения избытка гидроксида кадмия. Декантацией отделяют прозрачный раствор кадоксена от осадка. Плотность полученного раствора должна составлять 1,06 ÷ 1,07 г/см³.

При получении раствора кадоксена с отличающимся содержанием кадмия от необходимых пределов проводят его корректировку. При пониженном количестве кадмия раствор кадоксена охлаждают до 3°С и добавляют необходимое количество оксида кадмия. При повышенном количестве кадмия раствор кадоксена оставляют при комнатной температуре до выпадения его избытка в виде осадка гидроксида кадмия. Отстоявшийся раствор декантируют и снова повторяют анализ. Готовый раствор кадоксена хранят при комнатной температуре.

Определение массовой доли этилендиамина. Взвешивают около 1 г раствора кадоксена и помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³. Добавляют мерным цилиндром 20 см³ дистиллированной воды и титруют раствором серной кислоты концентрацией (I/2H₂SO₄) 1 моль/дм³ с 2 – 3 каплями индикатора метилового оранжевого до перехода цвета от желто-оранжевого в розовый. Массовую долю этилендиамина (ЭДА), %, рассчитывают по формуле

$$\text{ЭДА} = \frac{0,03v}{m} \cdot 100,$$

где *m* — масса раствора кадоксена, г; *v* — объем раствора серной кислоты, израсходованной на титрование, см³; 0,03 — масса этилендиамина, соответствующая 1 см³ раствора серной кислоты концентрацией 1,0 моль/дм³.

Аналогично определяют содержание этилендиамина в (28,0±0,2) %-ном растворе, приготовленном из 50 или 70 %-ного водного раствора этилендиамина. При этом вместо навески раствора кадоксена берут навеску раствора этилендиамина.

Определение массовой доли кадмия. Взвешивают 0,3 г раствора кадоксена и помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, прибавляют мерным цилиндром 20 см³ воды, 1 см³ буферного раствора с рН=10 и на кончике шпателя добавляют индикатор хромоген черный. Содержимое колбы титруют раствором трилоном Б концентрацией 0,1 моль/дм³ до перехода цвета от винно-красного в сине-фиолетовый. Массовую долю кадмия, %, рассчитывают по формуле:

$$Cd = \frac{0,01124v}{m} \cdot 100,$$

где m – масса раствора кадоксена, г; v – объем раствора трилона Б концентрацией 0,1 моль/дм³, израсходованного на титрование, см³; 0,01124 – масса кадмия, соответствующая 1 см³ раствора трилона и концентрацией 0,1 моль/дм³. При получении раствора кадоксена с отличающимся содержанием кадмия от необходимых пределов проводят его корректировку. При пониженном количестве кадмия раствор кадоксена охлаждают до 3 °С и добавляют необходимое количество оксида кадмия. При повышенном количестве кадмия раствор кадоксена оставляют при комнатной температуре до выпадения его избытка в виде осадка гидроксида кадмия. Отстоявшийся раствор декантируют и снова повторяют анализ. Готовый раствор кадоксена хранят при комнатной температуре.

6.3. Приготовление раствора ЖВНК (железовиннонатриевого комплекса)

Раствор ЖВНК, содержащий в 1 дм³ 217,09 г дигидрататартрата натрия, 81,09 г хлорида железа (III) и 96,0 г гидроксида натрия, готовят следующим образом: в сосуд помешают 217,09 г дигидрата тартрата натрия и 530 см³ дистиллированной воды. Затем включают мешалку и растворяют тартрат натрия при комнатной температуре в течение 15 – 20 минут. В отдельном стакане вместимостью 200 см³ растворяют в 30 см³ дистиллированной воды 81,09 г хлорида железа (III) (массу навески хлорида железа берут с учетом его содержания в препарате) и переносят при перемешивании в реакционный сосуд через воронку. Стакан и воронку ополаскивают 20 см³ воды.

Содержимое сосуда охлаждают до температуры ниже 15 °С. В стакане на 500 см³ растворяют 96,0 г гидроксида натрия в 180 см³ дистиллированной воды и охлаждают до температуры ниже 15 °С. Примерно третью часть раствора гидроксида натрия осторожно, по каплям, из делительной воронки вводят в реакционный сосуд. Необходимо следить, чтобы температура раствора не поднималась выше 15 °С.

Оставшуюся часть раствора гидроксида натрия добавляют в течение 3 – 5 мин при температуре не выше 20 °С. Воронку споласкивают 10 – 15 см³ воды. По окончании ввода реагентов перемешивание раствора продолжают в течение 10 – 15 мин.

Затем раствор переносят в мерную колбу на 1 дм³, ополаскивают сосуд водой и доводят объем до метки при температуре 20 °С и быстром перемешивании вручную для предотвращения гидролиза. Полученный раствор фильтруют через стеклянный фильтр. Раствор должен быть светло зеленого цвета, прозрачный.

Определение массовой доли хлорида железа (III). Массовая доля хлорида железа (III) в препарате может быть определена одним из двух приведенных способов.

1-й способ. Навеску препарата массой около 0,8 г помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см³ и растворяют в 50 см³ дистиллированной воды. Прибавляют 10 см³ 10 %-ного раствора HCl и 15 см³ 20 %-ного раствора KI. Быстро закрывают колбу пробкой, перемешивают и оставляют в темном месте на 10 мин. По истечении этого времени пробку промывают водой, доводят объем раствора водой до 100 см³ и титруют выделившийся иод раствором Na₂S₂O₃ концентрацией 0,1 моль/дм³, прибавляя в конце титрования около 1 см³ 0,5 %-ного раствора крахмала. Параллельно проводят титрование контрольной пробы без навески FeCl₃. Массовую долю хлорида железа (III), %, рассчитывают по формуле:

$$Fe = \frac{(v - v_1)0,02703}{m} \cdot 100,$$

где v – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см³; v_1 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование контрольной пробы, см³; m – масса препарата FeCl₃, г; 0,02703 – масса хлорида железа, соответствующая 1 см³ раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм³, г.

2-й способ. Навеску хлорида железа массой около 0,2 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды, доводят 10 %-ной HCl до pH = 2, добавляют 2 см³ раствора индикатора сульфосалициловой кислоты, нагревают до 50 °C и титруют раствором трилона Б, концентрацией 0,1 моль/дм³ до перехода цвета от темно-вишневого в соломенно-желтый. Параллельно проводят титрование контрольной пробы. Массовую долю хлорида железа (III), %, рассчитывают по формуле:

$$Fe = \frac{(v - v_1)0,01355}{m} \cdot 100,$$

где v — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см³; v_1 , — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование контрольной пробы, см³; m — масса препарата, г; 0,01355 — масса хлорида железа, соответствующая 1 см³ раствора трилона Б концентрацией 0,1 моль/дм³, г .

7. КОНТРОЛЬНЫЕ, ПРАКТИЧЕСКИЕ И ЛАБОРАТОРНЫЕ ЗАДАНИЯ

7.1. Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Что называется координационным числом центрального иона и от каких факторов зависит его значение? Приведите примеры.
2. Назвать следующие координационные соединения: $[\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.
3. Назвать следующие координационные соединения: $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.
4. Назвать следующие координационные соединения: $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.
5. Назвать следующие координационные соединения: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$; $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.
6. Назвать следующие координационные соединения: $[\text{PtSO}_4(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$.
7. Назвать следующие координационные соединения: $[\text{CoCN}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_2$; $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$.
8. Что называется дентатностью лиганда? Приведите примеры моно- и дидентатных лигандов.
9. Какие соединения называются внутрикомплексными?
10. Какие атомы или ионы могут выступать в роли комплексообразователя? Приведите примеры.
11. Что называется координационным числом и от чего зависит это значение? Приведите примеры.
12. Что называется лигандами и какие частицы могут выступать в роли лигандов? Приведите примеры.
13. Какие соединения называются внутрикомплексными? Приведите примеры.
14. Каков порядок составления названий координационных соединений? Приведите примеры.
15. Получить комплексное соединение при взаимодействии гидроксида меди (II) и аммиака. Полученное комплексное соединение назвать.
16. Получить комплексное соединение при взаимодействии гидроксида цинка (II) и аммиака. Полученное комплексное соединение назвать.
17. Получить комплексное соединение при взаимодействии гидроксида серебра (II) и аммиака. Полученное комплексное соединение назвать.
18. Получить комплексное соединение при взаимодействии гидроксида цинка и аммиака. Полученное комплексное соединение назвать.
19. Получить комплексное соединение при взаимодействии золота и смеси соляной и азотной кислот. Полученное комплексное соединение назвать.
20. Получить комплексное соединение при взаимодействии платины и смеси соляной и азотной кислот. Полученное комплексное соединение назвать.

21. Составить реакцию между хлоридом железа (III) и желтой кровяной солью. Полученное соединение назвать.
22. Составить реакцию между хлоридом железа (II) и красной кровяной солью. Полученное соединение назвать.
23. Составить реакцию между хлоридом железа (III) и роданидом калия. Полученное комплексное соединение назвать.
24. Написать качественную реакцию на ион железа (III). Полученное комплексное соединение назвать.
25. Написать качественную реакцию на ион железа (II). Полученное комплексное соединение назвать.
26. Получить тетрагидроксоцинкат калия, определить заряд комплексного иона и комплексообразователя.
27. Получить гексагидроксоалюминат калия, определить заряд комплексного иона и комплексообразователя.
28. Получить гексафтороалюминат калия, определить заряд комплексного иона и комплексообразователя.
29. Для комплексной частицы $[\text{Ag}(\text{OH})_3]^{2-}$ $\text{p}K_1 = 2,30$, $\text{p}K_{1-2} = 4,0$, а $\text{p}K_{1-3} = 5,2$. Вычислите константы нестойкости K_1 , K_2 , K_3 и K_{1-3} .
30. 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 .
31. 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/дм³ избыточного NH_3 ($K_{1-4} = 9,3 \cdot 10^{-12}$, $\text{PP} = 2 \cdot 10^{-20}$).
32. Произойдёт 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 объёмом 0,01 М раствора KOH ? Произойдёт ли образование осадка HgS , если вместо раствора KOH подействовать раствором H_2S той же концентрации? $\text{PP}_{\text{Hg}(\text{OH})_2} = 3 \cdot 10^{-26}$, $\text{PP}_{\text{HgS}} = 1,6 \cdot 10^{-52}$, $K_{1-4} = 1,4 \cdot 10^{-30}$.
33. 0,01 М раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ содержит 0,1 моль/л избыточного аммиака. При какой концентрации ионов Cl^- , Br^- и I^- начнётся образование соответствующего малорастворимого галогенида серебра?
34. Вычислить растворимость AgCl , AgBr , AgI в 0,1 М растворе аммиака.
35. Вычислить растворимость AgI и Ag_2S в 1 М растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
36. Составьте уравнения протолитических равновесий, характеризующих кислотные свойства $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.
37. Составьте уравнения гидратационного равновесия в растворе, содержащем хлоропентаминкобальт (III)–ион. Как можно полностью сместить равновесие в направлении образования аквапентаминкобальт (III)–иона?
38. Для комплексной частицы $[\text{Ag}(\text{OH})_3]_2$ – $\text{p}K_1 = 2,30$, $\text{p}K_{1-2} = 4,0$, а $\text{p}K_{1-3} = 5,2$. Вычислите константы нестойкости K_1 , K_2 , K_3 и K_{1-3} .

39. Используя данные, полученные в предыдущем примере, вычислите концентрации ионов Ag^+ и молекул AgOH в 0,01 М растворе $[\text{Ag}(\text{OH})_3]^{2-}$, содержащем 0,5 моль NaOH .
40. Что происходит при действии аммиачной воды на $\text{Cu}(\text{OH})_2$? Сравните концентрации ионов Cu^{2+} в насыщенном растворе $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и в 0,1 М растворе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, содержащем 0,2 моль/дм³ избыточного NH_3 ($K_{1-4} = 9,3 \cdot 10^{-12}$, $\text{PP} = 2 \cdot 10^{-20}$).
41. Произойдёт ли образование осадка $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии 0,2 М раствора $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, содержащего 0,02 моль/дм³ избыточного KI , с равным объёмом 0,01 М раствора KOH ? Произойдёт ли образование осадка HgS , если вместо раствора KOH подействовать раствором H_2S той же концентрации? $\text{PP}_{\text{Hg}(\text{OH})_2} = 3 \cdot 10^{-26}$, $\text{PP}_{\text{HgS}} = 1,6 \cdot 10^{-52}$, $K_{1-4} = 1,4 \cdot 10^{-30}$.
42. 0,5 М раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ содержит 5 моль/л избыточного аммиака. При какой концентрации ионов Cl^- , Br^- и I^- начнётся образование соответствующего малорастворимого галогенида серебра?
43. Вычислить растворимость AgCl , AgBr , AgI в 1 М растворе аммиака.
44. Вычислить растворимость AgI и Ag_2S в 0,1 М растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
45. Составьте уравнения протолитических равновесий, характеризующих кислотные свойства $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$.
46. Составьте уравнения гидратационного равновесия в растворе, содержащем хлоропентаминкобальт (III)–ион. Как можно полностью сместить равновесие в направлении образования аквапентаминкобальт (III) –иона?
47. Вычислить растворимость AgI и Ag_2S в 0,5 М растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
48. Вычислить растворимость AgCl и Ag_2S в 0,2 М растворе Na_2SO_4 .
49. Укажите, какие из перечисленных комплексов диамагнитны, а какие – парамагнитны: а) $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$; б) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; в) $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ Ваши ответы аргументируйте.
50. Укажите, какие из перечисленных комплексов диамагнитны, а какие = парамагнитны: а) $[\text{CuCl}_5]^{3-}$; б) $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$; в) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Ваши ответы аргументируйте.
51. Укажите, какие из перечисленных комплексов диамагнитны, а какие = парамагнитны: а) $[\text{VCl}_4]^-$; б) $[\text{VF}_6]^-$; в) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ Ваши ответы аргументируйте.
52. Используя теорию кристаллического поля, определите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают сильное поле: а) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]^-$; б) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$; в) $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{3-}$.
53. Используя теорию кристаллического поля, определите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают сильное поле: а) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$; б) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; в) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$.

54. Используя теорию кристаллического поля, определите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают сильное поле: а) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; б) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$; в) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{6-}$.
55. Используя теорию кристаллического поля, установите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают слабое поле: а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; б) $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; в) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{3-}$.
56. Используя теорию кристаллического поля, установите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают слабое поле: а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; б) $[\text{CoF}_6]^{3-}$; в) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
57. В комплексах $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4+}$ и $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ лиганды обладают сильным полем. Составьте энергетическую схему образования связей в этих комплексах и укажите магнитные свойства комплексов.
58. Укажите, какие из перечисленных комплексов диамагнитны, а какие – парамагнитны: $[\text{PoSCN}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$; $[\text{SnF}_6]^{2-}$; $[\text{Cu}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^{2-}$. Ваши ответы аргументируйте.
59. Укажите, какие из перечисленных комплексов диамагнитны, а какие – парамагнитны: $[\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)]^{2-}$; $[\text{PtCl}(\text{N}_3)_5]^{3+}$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Ваши ответы аргументируйте.
60. Укажите, какие из перечисленных комплексов диамагнитны, а какие – парамагнитны: $[\text{SnF}_6]^{2-}$; $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$; $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]^{6-}$. Ваши ответы аргументируйте.

7.2. Практические индивидуальные задания

1. Назвать соединения, определить заряд комплекса и комплексообразователя в следующих соединениях. 2. Написать выражение для константы нестойкости и реакцию диссоциации координационного соединения. 3. Определить тип гиб-ридизации и структурную форму комплекса.					
№	Задание		№	Задание	
1	$\text{H}[\text{SbF}_6]$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$	22	$\text{H}_2[\text{AuBr}_4\text{Cl}]$	$\text{Cs}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$
2	$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{OH}$	23	$[\text{V}(\text{CO})_6]$	$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2]$
3	$\text{In}[\text{InCl}_4]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{NO}_3$	24	$[\text{AuCl}_2]\text{Cl}$	$\text{Rb}_2[\text{Al}(\text{NO}_3)_5]$
4	$\text{K}[\text{SbF}_6]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]\text{Cl}_2$	25	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	$[\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2]$
5	$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	26	$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$	$\text{Rb}[\text{Se}(\text{O})\text{F}_5]$
6	$\text{K}[\text{I}(\text{CN})_2]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	27	$[\text{Os}(\text{CO})_5]$	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$
7	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	28	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$
8	$\text{K}[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$	29	$[\text{W}(\text{CO})_6]$	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$
9	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{SO}_3)_3]$	30	$\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{SO}_4)]$
10	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$(\text{NH}_4)_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$	31	$\text{H}[\text{AuBr}_4]$	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NO}_2)_4]$

№	Задание		№	Задание	
11	$\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$	32	$\text{H}[\text{HgI}_3]$	$\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
12	$\text{Xe}[\text{TaF}_6]_2$	$[\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$	33	$\text{H}[\text{PF}_6]$	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3)_2]$
13	$(\text{H}_3\text{O})_2[\text{PtF}_6]$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$	34	$\text{Na}[\text{SbI}_6]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})_3]$
14	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$	35	$\text{Ca}[\text{PtCl}_6]$	$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)\text{I}_2]$
15	$\text{Ag}[\text{V}(\text{O})\text{F}_4]$	$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]$	36	$\text{In}[\text{InI}_4]$	$\text{Ca}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]_2$
16	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO})_2$	37	$\text{Li}[\text{SbF}_6]$	$\text{Ag}[\text{Nb}(\text{O})\text{Br}_4]$
17	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_4]$	$\text{K}[\text{As}(\text{OH})\text{F}_5]$	38	$\text{K}[\text{I}(\text{CN})_2]$	$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]$
18	$\text{K}[\text{Cr}(\text{I})\text{O}_3]$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{J})(\text{Br})\text{CO}_3]$	39	$\text{Cs}[\text{Cr}(\text{Br})\text{O}_3]$	$\text{Na}[\text{Bi}(\text{OH})\text{Cl}_5]$
19	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{PO}_4$	$\text{Cs}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$	40	$\text{K}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$
20	$\text{Rb}[\text{Se}(\text{O})\text{F}_5]$	$\text{Ag}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	41	$\text{Na}[\text{Te}(\text{O})\text{F}_5]$	$\text{Ba}[\text{As}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$
21	$\text{Ag}[\text{Cr}(\text{O})\text{F}_4]$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	42	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{F}_2]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$

7.3. Лабораторные работы

7.3.1. Качественный анализ

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 (в какой цвет?) раствора. Каков состав образующего при этом комплексного иона?

Разбавьте раствор приблизительно равным объемом спирта и отцентрифугируйте образовавшиеся при этом кристаллы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – комплексного

соединения, растворимость которого в водно-спиртовой 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 бромида 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 бромида гексаамминникеля в кислой среде – напишите также и в ионно-молекулярной форме как результат взаимодействия ионов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 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 нескольких 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 к нему 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 бромиды натрия или калия, а в третью дополнительно столько же капель раствора иодида 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 гекса-цианоферрата (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). 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 тетраиодомеркурата (II) серебра. Оцентрифицируйте 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 окраски¹⁶.

7.3.1.5. Получение медно-аммиачного волокна

Искусственные волокна формируют из вязких *прядельных растворов*, продавливая их сквозь узкие отверстия – *фильтеры*. При этом растворенная клетчатка выделяется в виде нитей. В нашем случае основу раствора составляет соединение меди с аммиаком, имеющее общую формулу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Чтобы приготовить такой раствор наиболее простым и быстрым способом, необходимо использовать *гидрокарбонат меди* (II) $(\text{Cu OH})_2\text{CO}_3$. Если нет готовой соли, приготовьте ее простейшим способом – слейте водные растворы *медного купороса* и кальцинированной (стиральной) *соды*, профильтруйте осадок и высушите его.

В склянку с узким горлышком налейте 20 мл 25 %-ного раствора *аммиака* (опыт необходимо проводить в вентиляционном шкафу) и добавьте 2 г *гидрокарбоната меди* (II). Закрыв склянку резиновой пробкой, взболтайте

¹⁶ $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ относится к числу теплочувствительных соединений, или термоиндикаторов.

смесь, чтобы получилась темно-синяя однородная жидкость. Это медно-аммиачный раствор. Такой раствор уже способен растворять *целлюлозу* (клетчатку).

К двум небольшим склянкам подберите резиновые пробки и разлейте в эти склянки темно-синий раствор. В одну бросайте маленькими кусочками аптечную хлопчатобумажную вату; бросив очередную порцию ваты, закройте склянку пробкой и взболтайте содержимое. Во второй склянке точно так же, маленькими кусочками, растворите белую промокательную или фильтровальную бумагу. И в том и в другом случае должны получиться вязкие растворы, по густоте напоминающие сироп. Из них можно выделить клетчатку, составляющую основу волокна. Чтобы удостовериться в этом, налейте в стакан разбавленный уксус и по каплям прибавляйте любой из прядильных растворов. Хлопья клетчатки выпадут в осадок.

Однако из хлопьев пряжу не приготовить. На заводе раствор продавливают через узкое отверстие, причем в раствор *серной кислоты* – в нем фиксируется форма нити.

Чтобы посмотреть, как это происходит, поставьте такой опыт: в стакан с 10 %-ным раствором *серной кислоты* капайте из пипетки медно-аммиачный раствор ваты или фильтровальной бумаги. Часть раствора будет опускаться на дно, оставляя за собой блестящую нить. Ухватите эту нить пинцетом и осторожно вытягивайте ее из стакана. Это и есть настоящее **медно-аммиачное волокно**. Если нить получается не очень ровной, опыт нужно ставить вдвоем: один будет формировать нить, а другой извлекать ее из раствора.

Иглу от медицинского шприца вставьте по возможности плотнее в резиновую трубку с толстыми стенками. В трубку налейте прядильный раствор, закройте ее пробкой и погрузите иглу в ванночку или кювету с раствором *серной кислоты*. Ваш товарищ должен стоять с пинцетом наготове: вы будете сжимать постепенно трубку, а он подхватит пинцетом образовавшуюся нить и протянет ее через раствор, налитый в ванночку (рис. 7.1).

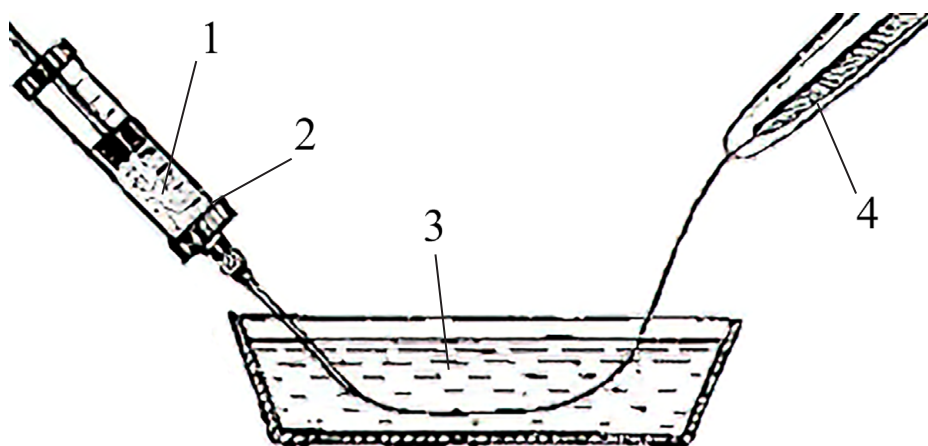


Рис. 7.1. Получение медно-аммиачного волокна
1 – медно-аммиачный прядильный раствор, 2 – шприц, 3 – раствор H_2SO_4 ,
4 – пинцет для вытягивания нити

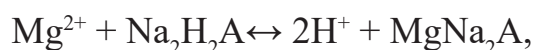
Такой опыт после небольшой тренировки обычно удается хорошо. Для удобства попробуйте наматывать полученную нить на катушку. Вместо резиновой трубки можно взять большой шприц или старый велосипедный насос.

И **вискозное**, и **ацетатное волокно** получают примерно так же, только берут другие растворители для клетчатки. Во всех случаях ее молекулы располагаются таким образом, что образуется ориентированная нить.

7.3.2. Количественный анализ

7.3.2.1. Трилонометрическое определение магния

Обменная реакция ионов магния с трилоном Б протекает по схеме:



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

Ход работы.

Раствор пробы, объемом V_{Mg} (см^3), содержащий ионы магния, помещают в мерную колбу на 100 мл, добавляют воду до метки и, закрыв пробкой, тщательно перемешивают.

В колбу для титрования вместимостью 75 – 100 см^3 пипеткой отбирают 20 см^3 разбавленного раствора пробы (предварительно ополоснув ее этим раствором 2 – 3 раза), добавляют 5 см^3 аммиачного буферного раствора, несколько крупинок индикатора хромогена черного и медленно титруют стандартным раствором трилона Б до перехода винно-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 см^3 на титрование взята 1/5 часть): $C_{\text{Mg}} \cdot V_{\text{Mg}} = C_{\text{Тр}} \cdot V_{\text{Тр}}$, где C_{Mg} , $C_{\text{Тр}}$ – эквивалентные концентрации исследуемого раствора и раствора трилона Б, соответственно; V_{Mg} , $V_{\text{Тр}}$ – объемы исследуемого раствора и раствора трилона Б, соответственно.

Расчет:

$$C_{\text{Mg}} \cdot V_{\text{Mg}} = C_{\text{Тр}} \cdot V_{\text{Тр}} = z,$$

где z – количество эквивалентов ионов магния (моль-экв);
откуда

$$m_{\text{Mg}^{2+}} = z \cdot \mathcal{E}_{\text{Mg}^{2+}} \cdot 5^{17},$$

где $m_{\text{Mg}^{2+}}$ – масса ионов магния в 100 см^3 пробы.

7.3.2.2. Трилонометрическое определение сульфат – ионов

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

Ход работы.

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

¹⁷ $\mathcal{E}(\text{Mg}^{2+}) = M/2$ – молярная масса эквивалентов для данной обменной реакции.

В каждую колбу пипеткой вносят 5 см³ 0,15 моль/ дм³ раствора BaCl₂, ставят на плитку и кипятят 10 минут. После охлаждения добавляют пипеткой по 5 см³ 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 SO₄²⁻ (а) рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = [C_{\text{H1}} \cdot V_1 - C_{\text{H2}} \cdot V_2] \cdot \text{Э}_{\text{SO}_4^{2-}}, \text{ г},$$

где C_{H1} и C_{H2} – эквивалентные концентрации растворов хлорида бария и комплексона III, причем C_{H1} = 2C_M, моль-экв/ дм³; V₁ и V₂ – объемы соответствующих растворов; Э(SO₄²⁻) – молярная масса эквивалента иона, равная 1/2 его молярной массе.

7.3.2.3. Определение жесткости воды

Общая жесткость воды определяется при pH > 9.

Ход работы.

В конические колбы помещают две параллельные пробы исследуемой воды объемом 20 см³, отмеренные пипеткой. К раствору приливают 10 см³ аммиачного буферного раствора (pH = 9,3 – 9,7). После этого добавляют немного индикатора эриохрома 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 жесткости рассчитывают по формуле:

$$J_0 = 1000 \cdot V_{\text{ТР}} \cdot C_{\text{ТР}} / V_{\text{ПР}}, \text{ ммоль-экв/кг},$$

где V_{ТР} – объем трилона Б, пошедший на титрование (среднее из 2-х параллельных проб), см³; C_{ТР} – нормальность трилона Б, ммоль-экв/ см³; V_{ПР} – объем пробы, взятый на титрование, см³.

Карбонатная (или временная) жесткость воды.

Ход работы.

К двум параллельным пробам исследуемой воды, объемом 20 см³, 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 временной жесткости рассчитывается по формуле:

$$J_{\text{К}} = 1000 \cdot V_{\text{К}} \cdot C_{\text{К}} / V_{\text{ПР}}, \text{ ммоль-экв/кг},$$

где V_К – объем трилона Б, пошедший на титрование (среднее из 2-х параллельных проб), см³; C_К – нормальность трилона Б, ммоль-экв/ см³; V_{ПР} – объем пробы, взятый на титрование, см³.

7.3.2.4. Определение содержания железа

Определение железа проводят в растворе трисульфосалицилата железа.

Ход работы.

В мерную емкость 50 см³ помещают определенный объем исследуемой воды, отмеренный пипеткой (20 см³). Прибавляют 5 см³ насыщенного раствора сульфосалицилата натрия, или 10% раствора сульфосалициловой кислоты, затем добавляют 5 см³ раствора аммиака (2:3), перемешивают содержимое колбы и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Через 10 минут 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 добавкой 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 содержания железа (X_{Fe}) вычисляют по формуле:

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

где $C_{\text{ГР}}$ – содержание железа по калибровочному графику, мг/кг; $V_{\text{ПР}}$ – объем анализируемой пробы, см³.

7.3.2.5. Определение содержания кремния

Ход работы.

В мерную колбу емкостью 50 см³ помещают определенный объем исследуемой воды, отмеренный пипеткой (обычно 20 см³). Прибавляют 2 см³ 10 %-ного раствора молибдата аммония и перемешивают. Затем приливают 1 см³ соляной кислоты (1:1) и вновь перемешивают, доводят объем дистиллированной водой до 50 см³ 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 SiO₂/кг.

Расчет кремнесодержания воды (X_{SiO_2}) вычисляют по формуле:

$$X_{\text{SiO}_2} = C_{\text{ГР}} \cdot 50 / V_{\text{ПР}}, \text{ мг/кг,}$$

где $C_{\text{ГР}}$ – содержание оксида кремния по калибровочному графику, мг/кг; $V_{\text{ПР}}$ – объем анализируемой пробы, см³.

7.4. Определение вязкости целлюлозы в медно-аммиачном растворе

Навеску подготовленной для исследования целлюлозы¹⁸, необходимой для приготовления 1 %- ного раствора, рассчитывают по формуле:

$$g = V/100 \cdot k_{\text{сух}},$$

где g – навеска воздушно-сухой целлюлозы, г; $k_{\text{сух}}$ – коэффициент сухости целлюлозы; V – объем медно-аммиачного раствора, см³.

В стеклянную толстостенную баночку с притертой пробкой (рис. 7.2) для растворения помещают кусочки очищенной меди и навеску целлюлозы и наливают из автоматической бюретки точно отмеренное количество медно-аммиачного раствора с температурой $20 \pm 0,5$ °С, соответствующее рабочему объему баночки.

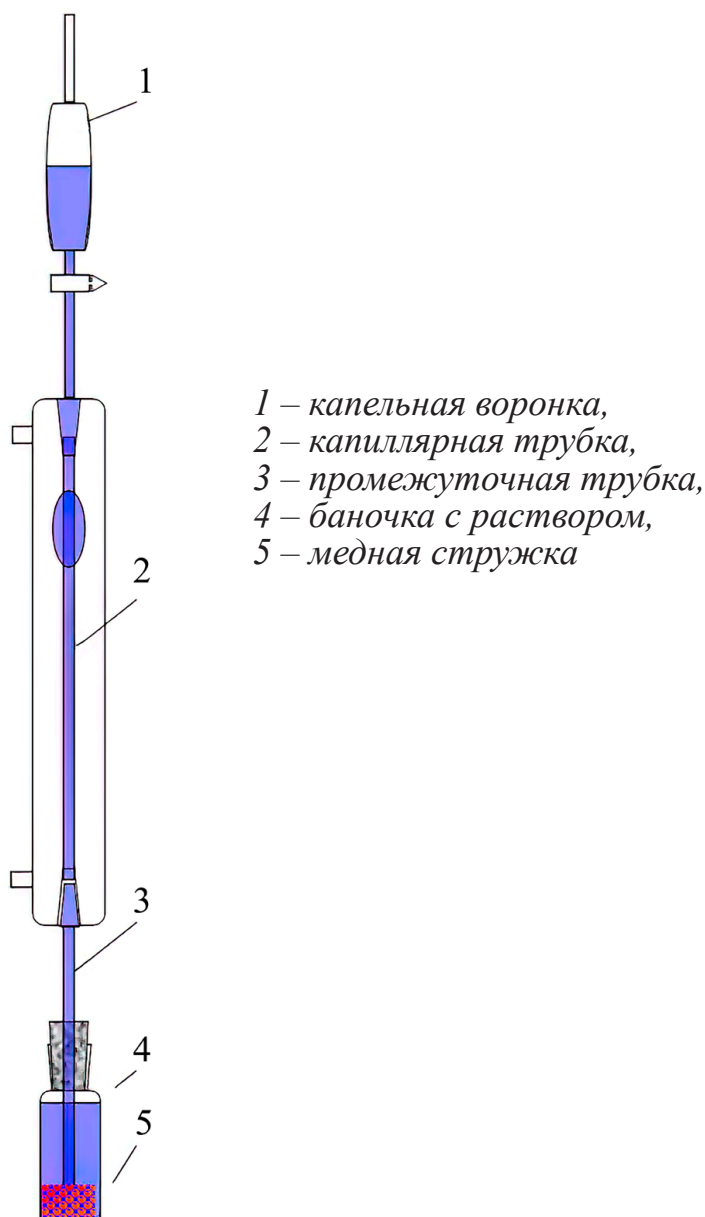


Рис. 7.2. Установка для определения вязкости

¹⁸ 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.

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 (ВПЖ), 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 мПз (миллипуазах) производят по формуле:

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

где K – константа вискозиметра; d – плотность 1%-ного медно-аммиачного раствора целлюлозы, $0,97$ г/см³; t – время истечения раствора, с.

Проводят два параллельных определения и вычисляют среднее арифметическое с точностью до целых значений, мПз. 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.

7.5. Определение вязкости целлюлозы в кадоксене¹⁹

Для определения степени полимеризации целлюлозы для химической переработки применяют раствор кадоксена, содержащий $(5,5 \pm 0,5)$ % кадмия и $(28,0 \pm 0,2)$ % этилендиамина. Определение вязкости осуществляют на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 с постоянной $K = 0,03$ мм²/с². Концентрацию раствора целлюлозы выбирают так, чтобы удельная вязкость раствора была в пределах 0,2 – 0,8. При предполагаемой характеристической вязкости до 300 см³/г рекомендуется концентрация раствора $2 \cdot 10^{-3}$ г/см³, при характеристической вязкости свыше 300 см³/г – $1 \cdot 10^{-3}$ г/см³.

Массу навески воздушно-сухой целлюлозы, г, необходимую для приготовления раствора целлюлозы, предварительно рассчитывают.

Затем воздушно-сухую целлюлозу взвешивают и помещают в стеклянную банку (объемом 30 или 40 см³) с притертой пробкой. Влажность целлюлозы определяют в отдельной пробе.

Из бюретки заливают в банку раствор кадоксена при температуре $(20 \pm 0,2)$ °С в объеме, принятом для расчета массы навески, и помещают 9 – 12 стеклянных

¹⁹ Методика анализа соответствует ГОСТ 16932-93.

шариков для ускорения процесса растворения. Банку закрывают пробкой, закрепляя ее двумя плоскими резиновыми кольцами, энергично встряхивают и помещают в аппарат для взбалтывания. Перемешивание осуществляют при комнатной температуре в течение 20 мин.

При приготовлении раствора технических видов целлюлозы после перемешивания в аппарате банки с раствором выдерживают в холодильнике от 50 мин до 4 ч при температуре 2 – 4 °С, периодически встряхивая вручную.

Полноту растворения устанавливают визуально путем просмотра банки в проходящем свете. После растворения при наличии примесей нецеллюлозного характера раствор фильтруют через стеклянный фильтр. Затем раствор снова переливают в банку, закрывают пробкой и помещают в термостат с температурой $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ на 40 мин. По истечении этого времени банку открывают и погружают в нее нижнюю промежуточную трубку вискозиметра почти до дна банки. На верхний конец вискозиметра надевают насадку, соединенную с водоструйным насосом, и, открывая кран насадки, засасывают раствор из банки в вискозиметр до тех пор, пока уровень раствора в верхней насадке не достигнет примерно ее половины. Кран закрывают, отделяют от вискозиметра насадку и промежуточную трубку с банкой. Затем измеряют по секундомеру время истечения раствора между верхней и нижней метками капилляра вискозиметра t . Таким же образом измеряют время истечения растворителя t_0 .

По окончании испытания вискозиметр, банки и шарики промывают небольшим количеством чистого кадоксена, водой, 10 %-ной НС1 и дистиллированной водой.

Характеристическую вязкость в $\text{см}^3/\text{г}$ рассчитывают с точностью до 0,001 по формуле

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 2\eta_{\text{уд}}}}{c},$$

которая получена решением уравнения

$$0,5c [\eta]^2 + [\eta] - \eta_{\text{уд}} / c = 0$$

при $k=0,5$ для кадоксенового раствора целлюлозы, равной 0,5. Поскольку в формуле характеристической вязкости корень должен иметь смысл $\eta_{\text{уд}} > 0$, то знак перед корнем + (плюс).

Среднюю степень полимеризации целлюлозы рассчитывают по уравнению Марка — Куна — Хаувинка, используя его логарифмическую форму. Подставляя в это уравнение константы K' и a , равные для кадоксеновых растворов целлюлозы соответственно 0,7 и 0,9, получаем формулу для расчета

$$\log \bar{P} = \frac{\log[\eta] / 0,7}{0,9}.$$

Результаты определения выражают ближайшим целым числом, кратным 20 при СП до 1000 и кратным 50 при СП свыше 1000.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 5 % среднего арифметического значения.

7.6. Определение вязкости целлюлозы в ЖВНК

Методика анализа. Для определения характеристической вязкости целлюлозы применяют раствор ЖВНК, содержащий в 1 дм³ 217,09 г тартрата натрия, 81,09 г хлорида железа (III) и 96,0 г гидроксида натрия. Определение вязкости осуществляют на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 с постоянной 0,03 мм²/с² (см. рис. 7.2).

Расчет массы навески воздушно-сухой целлюлозы, г, необходимой для приготовления медно-аммиачного раствора целлюлозы, производят по формуле:

$$m = \frac{Vc}{1000K_{\text{сух}}},$$

где V – рабочий объем банки, см³; c – концентрация целлюлозы в растворе, г/дм³; $K_{\text{сух}}$ – коэффициент сухости целлюлозы.

Концентрацию раствора целлюлозы выбирают так, чтобы удельная вязкость раствора была в пределах 0,1 – 0,5: при предполагаемой характеристической вязкости [η] до 500 см³/г – 0,4·10⁻³ г/см³, при [η] от 500 до 1000 см³/г – 0,3·10⁻³ г/см³ и при [η] свыше 1000 см³/г 0,2·10⁻³ г/см³.

Навеску воздушно-сухой целлюлозы и 9 – 12 стеклянных шариков помещают в стеклянную (или полиэтиленовую) банку.

Из бюретки заливают в банку раствор ЖВНК при температуре (20,0 ± 0,2) °С в объеме, принятом для расчета массы навески (30 – 40 см³). Банку закрывают пробкой, закрепляя ее двумя плоскими резиновыми кольцами, энергично встряхивают и помещают в аппарат для взбалтывания.

Перемешивание в аппарате проводят при комнатной температуре до полного растворения. Сульфитную и сульфатную вискозную, а также сульфатную предгидролизную кордную целлюлозу горячего облагораживания растворяют в течение 30 – 60 мин. Сульфитную для ацетилирования растворяют 120 – 180 мин.

При приготовлении растворов сульфатной предгидролизной кордной целлюлозы холодного облагораживания и хлопковой целлюлозы содержимое банки перемешивают в аппарате при комнатной температуре в течение 40 мин, затем банку выдерживают в холодильнике при температуре 2 – 4°С в течение 8 ч, а затем в морозильной камере при температуре – 8 – 12°С в течение 4 – 5 ч, периодически встряхивая вручную.

Полноту растворения во всех случаях устанавливают визуально путем просмотра банки в проходящем свете. После растворения раствор целлюлозы фильтруют через стеклянный фильтр, переливают в банку, закрывают пробкой и помещают в термостат с температурой (20 ± 0,2) °С. Термостатирование проводят в течение 20 мин в случае растворения целлюлозы при комнатной температуре и 40 мин в случае растворения при пониженной температуре.

Банку вынимают из термостата, открывают и погружают в нее нижнюю промежуточную трубку вискозиметра почти до дна банки. На верхний конец

вискозиметра надевают насадку, соединенную с водоструйным насосом, и, открывая кран насадки, засасывают раствор из банки в вискозиметр до тех пор, пока уровень раствора в верхней насадке не достигнет примерно ее половины. Кран закрывают, отделяют от вискозиметра насадку и промежуточную трубку с банкой. Затем измеряют по секундомеру время истечения раствора между верхней и нижней метками капилляра вискозиметра t . Таким же образом измеряют время истечения растворителя t_0 . По окончании испытания вискозиметр, банки и стеклянные шарики промывают водой, 10%-ной HCl и дистиллированной водой.

Удельную вязкость $\eta_{уд}$ рассчитывают по формуле:

$$\eta_{уд} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = t / t_0 - 1,$$

а характеристическую вязкость $[\eta]$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, по формуле Шульца–Блашке:

$$[\eta] = \eta_{уд} / c(1 + k''' \cdot \eta_{уд}),$$

принимая константу k''' для растворов целлюлозы в ЖВНК равной 0,33.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 5 % среднего арифметического значения.

Определение средней степени полимеризации целлюлозы. Следует отметить, что исследования молекулярных параметров целлюлозы в ЖВНК с привлечением абсолютных методов до сих пор сравнительно малочисленны, и в связи с этим стандартизированные методы определения степени полимеризации целлюлозы в ЖВНК отсутствуют.

Для расчета \bar{P} по характеристической вязкости можно рекомендовать уравнение:

$$[\eta] = K \cdot M^{-a} \text{ или } [\eta] = K^1 \cdot P^{-a}.$$

При выражении характеристической вязкости в $\text{см}^3/\text{г}$ можно использовать уравнение:

$$[\eta] = 2,74 \cdot P^{-0,775}.$$

Это уравнение наиболее применимо для целлюлоз со СП > 1000. Для расчета степени полимеризации целлюлозы со СП < 1000 рекомендуется использовать уравнение:

$$[\eta] = 0,51\bar{P}.$$

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	—	—
Гидроксикомплексы						
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	38,3	—	—
Sb ³⁺	—	24,3	36,7	—	—	—
Sn ²⁺	11,86	20,64	25,13	14,66	—	—
Zn ²⁺	4,40	11,3	13,14	—	—	—
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	—	—

Продолжение Приложения

Центральный ион	pK ₁	pK ₁₋₂	pK ₁₋₃	pK ₁₋₄	pK ₁₋₅	pK ₁₋₆
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	—	—			
Cd ²⁺	3,94	13,46	14,15			
Cu ²⁺	10,27	6,48	—			
Fe ²⁺	2,17	12,22	13,84			
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	—	—
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		

Словарь терминов

Атомная орбиталь – одноэлектронная волновая функция в сферически симметричном электрическом поле атомного ядра, задающаяся главным n , орбитальным l и магнитным m квантовыми числами. Название «орбиталь» отражает геометрическое представление о движении электрона в атоме; такое особое название отражает тот факт, что движение электрона в атоме описывается законами квантовой механики и отличается от классического движения по траектории.

Витамин В12 (цианкобаламин) – важен для роста клеток и нормального формирования клеток крови, участвует в синтезе гемоглобина и процессах кроветворения, поддерживает нервную систему и дает энергию. Витамин В12 необходим для нормального образования ДНК, незаменим в тканях и органах, в которых происходит образование большого количества клеток, как, например, костный мозг и система пищеварения. Он присутствует во многих продуктах и при хорошо сбалансированном разнообразном рационе витамин В12 поступает в организм в достаточном количестве. Рекомендованная диетическая норма (РДН) витамина В12 составляет 2 – 4 мг в день для пожилых людей.

Гель (от лат. *gelo* – застываю) – в коллоидной химии Г. – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку. Представляют собой твердообразные («студенистые») тела, способные сохранять форму, обладающие упругостью (эластичностью) и пластичностью.

Гем (от греч. *haima* – кровь) – небелковая часть гемоглобина – его красящее вещество. По химической природе Г. – соединение протопорфирина с двухвалентным железом.

Гемоглобин – сложный белок в составе эритроцитов, состоящий из 2-х частей: белка (*глобин*) и соединения железа (*гема*).

Глицин (аминоуксусная кислота) – простейшая алифатическая аминокислота: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, единственная аминокислота, не имеющая оптических изомеров.

Двухцентровые связи. В методе молекулярных орбиталей для описания распределения электронной плотности в молекуле используется представление о молекулярной орбитали (подобно атомной орбитали для атома). Молекулярные орбитали – волновые функции электрона в молекуле или другой многоатомной химической частице. Каждая молекулярная орбиталь (МО – Ψ), как и атомная орбиталь (АО – ϕ), может быть занята одним или двумя электронами. Состояние электрона в области связывания описывает связывающая молекулярная орбиталь, в области разрыхления – разрыхляющая молекулярная орбиталь. Распределение электронов по молекулярным орбиталям происходит по тем же правилам, что и распределение электронов по атомным орбиталям в изолированном атоме. Молекулярные орбитали образуются при определенных комбинациях атомных орбиталей. В общем случае волновые функции, отвечающие молекулярным орбиталям в двухатомной молекуле, представляют собой как сумму и разность

волновых функций атомных орбиталей, умноженных на некоторые постоянные коэффициенты (c_1 и c_2), учитывающие долю атомных орбиталей каждого атома в образовании молекулярных орбиталей: $\varphi_{(AB)} = c_1\psi_{(A)} \pm c_2\psi_{(B)}$.

Делигнификация – извлечение лигнина из различных видов целлюлозо-содержащего сырья с целью получения технической целлюлозы.

Динамическая вязкость (η_d). Вязкость – свойство жидкости, которое определяет сопротивление жидкости к внешнему воздействию. Вязкость можно представить как внутреннее трение между отдельными слоями жидкости при их смещении относительно друг друга. Существуют два основных параметра для определения вязкости жидкости: динамическая (или абсолютная) вязкость и кинематическая вязкость. Динамическая вязкость представляется как отношение единицы силы, необходимой для смещения слоя жидкости на единицу расстояния, к единице площади слоя. В метрической системе единиц она представляется как дина-се-кунда на квадратный сантиметр, называемая Пуаз. Один Пуаз равен грамму/сантиметр в секунду. Для удобства используют единицу «санти Пуаз» – сПз, которая равна одной сотой Пуаза. Однако для расчета потерь жидкости при перекачке и при подборе насоса используют кинематическую вязкость (η_k). Единица измерения кинематической вязкости – 1 стокс – равен одному квадратному сантиметру в секунду. Формула для определения кинематической вязкости при заданной динамической вязкости выглядит так:

$$\text{Кинематическая вязкость} = \eta_d / \rho,$$

где ρ – плотность жидкости.

Существует ряд способов измерения вязкости жидкости при помощи специальных приборов – вискозиметров. Большинство вискозиметров рассчитаны на работу с определенными жидкостями или для измерения вязкости в определенном диапазоне значений.

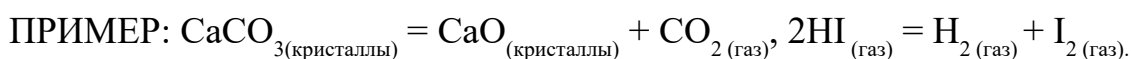
Диссоциация (Д. от лат. dissociatio – разделение, разъединение) – обратимый распад частицы вещества (молекулы, радикала или иона).

Различают:

- *электролитическую Д* (ионизацию) в растворах или расплавах электролитов – образование смеси положительных и отрицательных сольватированных ионов из молекул или кристаллической фазы.



- *термическую Д* – обратимое разложение, обусловленное тепловым движением частиц вещества.



Древесные волокна – **ДРЕВЕСИНА** (ксилема), ткань древесных и кустарниковых растений, придающая им механическую прочность и участвующая в их питании. Д. состоит из клеток (волокон, сосудов и др.) с одревесневшими (пропитанными лигнином) оболочками и составляет основную часть ствола, корней и ветвей растений.

Жесткость (воды). Понятие жесткости воды принято связывать с катионами кальция (Ca^{2+}) и в меньшей степени магния (Mg^{2+}). В действительности, все двухвалентные катионы в той или иной степени влияют на жесткость. Они взаимодействуют с анионами, образуя соединения (соли жесткости), способные выпадать в осадок. Одновалентные катионы (например, натрий Na^+) таким свойством не обладают.

Ниже приведены основные катионы металлов, вызывающие жесткость, и главные анионы, с которыми они ассоциируются:

Катионы	Анионы
Кальций (Ca^{2+})	Гидрокарбонат (HCO_3^-)
Магний (Mg^{2+})	Сульфат (SO_4^{2-})
Стронций (Sr^{2+})	Хлорид (Cl^-)
Железо (Fe^{2+})	Нитрат (NO_3^-)
Марганец (Mn^{2+})	Силикат (SiO_3^{2-})

В настоящее время жесткость измеряют в моль-экв/дм³ методом комплексонометрического титрования.

ЖМКО – такой подход к определению понятий «кислота и основание» был расширен Пирсоном, который разбил Льюисовы кислоты и основания на две группы – жесткие и мягкие в зависимости от их электроотрицательности и поляризуемости (принцип жестких и мягких кислот и оснований – концепция ЖМКО).

Изомеры – соединения, одинаковые по составу, но отличающиеся расположением лигандов вокруг центрального атома.

Кальциевая жесткость (*Карбонатная*) – обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов и карбонатов (при $\text{pH} > 8.3$) кальция и магния. Данный тип жесткости почти полностью устраняется при кипячении воды и поэтому называется *временной жесткостью*. При нагреве воды гидрокарбонаты распадаются с образованием угольной кислоты и выпадением в осадок карбоната кальция и гидроксида магния. *Некарбонатная жесткость* – обусловлена присутствием кальциевых и магниевых солей сильных кислот (серной, азотной, соляной) и при кипячении не устраняется – постоянная жесткость.

Каолинит – силикатный минерал группы каолинитов, залегающий пластами, водный силикат алюминия ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Образуется в результате выветривания содержащих полевые шпаты пород.

Каолин (технический продукт на основе каолинитов) – превосходный наполнитель, широко используется в бумажной, парфюмерной, мыловаренной и резиновой промышленности. Волокнистость бумажной массы, хотя ее тщательно растирают, не позволяет получить однородную гладкую бумагу. Поэтому в бумажную массу добавляют так называемый наполнитель, закрывающий про-межутки между волокнами. Лучший наполнитель для бумаги – каолинит, который к тому же из-за своего ослепительно-белого цвета служит и отбеливателем.

Катехин – органические вещества из группы флавоноидов. Они представляют собой полифенольные соединения и являются сильными антиоксидантами.

Кислотный хром – натриевая соль 1-[(1-гидрокси-2-нафтил)азо]-6-нитро-2-нафтол-4-сульфокислоты ($C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$) – порошок черного или коричневого цвета, растворим в 95 %-ном спирте, но мало растворим в воде. Токсичен, в интервале рН 9,5 – 10,0 имеет синюю окраску, а его комплексы с ионами кальция, магния и цинка в тех же условиях красно-фиолетового цвета. Переход окраски при прямом титровании от красно-фиолетовой к синей. Индикаторная смесь: 0,25 г индикатора и 25 г натрия хлорида растирают в ступке и перемешивают, раствор индикатора: 0,2 % раствор в 95 % спирте.

Кислоты Льюиса – это любое соединение, способное принять электронную пару на незаполненную орбиталь, иначе, кислота Льюиса – акцептор пары электронов. К кислотам Льюиса относятся как обычные протонсодержащие кислоты (HCl , H_2SO_4 и др.), так и апротонные кислоты $ZnCl_2$, $FeBr_3$, BF_3 , $AlCl_3$.

Закон действия масс – скорость гомогенной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции.

Константой равновесия называется отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции.

Лигнин (Л. от лат. *lignum* – дерево, древесина) – природное высокомолекулярное соединение; входит в состав почти всех наземных растений и по распространенности среди природных высокомолекулярных соединений уступает только полисахаридам. Содержание Л. в древесине хвойных и лиственных пород соответствует 23 – 38 и 14 – 25 % по массе. Л. расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений и скрепляет целлюлозные волокна.

Магниева жесткость – см. жесткость.

Метод валентных связей (МВС) – иначе называют теорией локализованных электронных пар, поскольку в основе метода лежит предположение, что химическая связь между двумя атомами осуществляется с помощью одной или нескольких электронных пар, которые локализованы преимущественно между ними. Число элементарных химических связей, которые способен образовывать атом или ион, равно его валентности. МВС достаточно хорошо предсказывает валентные возможности атомов и геометрию образующейся молекулы. Последнее обстоятельство связано с так называемой *гибридизацией АО*.

Микрофибриллы. Молекулы целлюлозы за счет водородных связей объединяются в пучки – микрофибриллы. Переплетенные микрофибриллы составляют каркас клеточной оболочки.

Миокризин – миокризин – натриевая соль ауротиояблочной кислоты; ауротиол – ауротиобензимидазол карбоксилат натрия; миокристин – тиомалат натрия и золота; алокризин – ауротиопропансульфонат натрия, ауранофин.

Многоцентровые связи – нельзя исключить существования молекул с многократно перекрывающимися АО, ответственными за образование связей путем обобществления электронов тремя и более атомами. Более сложный пример многоцентровой связи дает молекула дибензолхрома. Бензолные кольца в этой молекуле соединяются с атомом металла сложными многоцентровыми орбиталями, образующимися в результате перекрывания р-МО бензола с 3d-, 4s- и 4p- АО центрального атома. Известны и другие аналогичные соединения, имеющие структуру типа сандвича.

Молекулярная масса природных полимеров, (г/моль) – (Полимер) – высокомолекулярное соединение, вещество с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов), состоит из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок — составных звеньев, соединенных между собой химическими или координационными связями в длинные линейные или разветвленные цепи, а также пространственные трёхмерные структуры.

Мурексид (аммониевая соль 5,5'-нитрилодибарбитуровой кислоты, пурпурат аммония), $M = 238,18$ г/моль; темно-красные кристаллы; плохо растворимые в воде. *Комплексометрический индикатор* для определения Ni при pH 9,5 – 10, Cu при pH 8 – 10, Sc при pH 2,6 (переход окраски от желтой к розово-фиолетовой), Ca при pH 10,8 – 13,2 (от красной к фиолетовой), Mn при pH 10 (от оранжевой к красной), Th при pH 2,5 (от желтой к розовой); реагент для фотометрического определения Ca.

Некарбонатная жесткость – см. жесткость.

Патина – плёнка или налёт. Различают два вида: искусственную и естественную. Естественная патина – это оксидная плёнка, образующаяся на поверхности памятников или декоративных изделий (например, монет) под воздействием окружающей среды. Искусственная патина – налёт, образующийся на поверхности памятников или декоративных изделий вследствие нанесения специальных веществ (специальных кислот).

Порфирины – широко распространённые в живой природе пигменты, в основе молекулы которых лежит порфин – структура из четырёх колец пиррола.

Пиррол – гетероциклическое соединение, бесцветная жидкость, быстро темнеющая на воздухе; $t_{пл} - 23,42$ °C, $t_{кип} . 130$ °C, плотность $0,9698$ г/см³ (20°C), умеренно растворима в воде. Пиррол – очень слабая кислота.

Реактив Швейцера – водный раствор $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.

Реакция двойного обмена – при смешивании растворов двух солей (а также оснований или кислот), ионы которых способны образовать осадок, газ или воду, происходят реакции двойного обмена.

Солганол – средство для лечения артрита; препарат золота; аурутиоглюкоза.

Сольватационные равновесия – равновесия в неводных средах.

Титрование (титриметрический анализ) – методы количественного анализа в аналитической и фармацевтической химии, основанные на измерении

объема раствора реактива известной концентрации, расходуемого для реакции с определяемым веществом. Титриметрический – от слова титр.

Фибриллы – пучки микрофибрилл (см. микрофибриллы).

Фибриллярность – строение слоев клеточной стенки волокон (целлюлозы), состоящее из пучков микрофибрилл, закрученных под разными углами по отношению к оси волокна.

Хелаты (от лат. *chelate* – клешня), или внутрикомплексные соединения – клешневидные комплексные соединения, образуются при взаимодействии ионов металлов с полидентатными (то есть имеющими несколько донорных центров) лигандами. Хелаты содержат центральный ион (частицу) – комплексообразователь и координированные вокруг него лиганды. Хелаты используют в химии для разделения, концентрирования и аналитического определения различных элементов.

Хлорофилл – от греч. *χλωρός*, «зелёный» и *φύλλον*, «лист») – зелёный пигмент, обуславливающий окраску растений в зелёный цвет; при его участии осуществляется процесс фотосинтеза. По химическому строению хлорофиллы – магниевые комплексы различных тетрапирролов. Хлорофиллы имеют порфириновое строение и структурно близки гему.

Цвиттер-ион (биполярный ион; нем. *Zwitter* – «гермафродит») – молекула, которая, являясь в целом электронейтральной, в своей структуре имеет части, несущие как отрицательный, так и положительный заряды.

Экстрактивные вещества – так называемые органические вещества, которые в прежнее время получались в растворе при обработке животных и растительных тканей обыкновенными растворителями, такими как вода, спирт и эфир.

Энантиомеры – см. изомеры.

Алфавитный указатель

- Аквакомплекс – 10, 20, 22, 29, 31
Амбидентатность (амбидентность) – 10
Би- или полиядерные комплексы – 10, 11
Бидентатность – 10
Внешнеорбитальные комплексы – 14, 18
Внешняя сфера – 8, 9
Внутренняя сфера – 8
Внутриорбитальные комплексы – 14, 18
Высокоспиновые комплексы – 14
Глицин – 33
Дентатность – 10, 11
Дзета-потенциал – 53
Диэтилентриаминопентауксусная кислота (ДТПА) – 44
Железовиннонатриевый комплекс (ЖВНК) – 7, 46, 48, 49, 58, 75, 76
Желтая кровяная соль – 7
Зольность – 41
Изомерия – 11, 12
– геометрическая
– гидратная
– ионизационная
– координационная
– оптическая
– структурная
Кадоксен – 7, 46, 48, 49, 56, 57, 58, 73, 74
Кластеры – 11
Комплексообразователь – 8, 18
Комплексоны – 10, 34, 70
Комплексон III – 42
Комплексонометрия – 34
Комплексы – 10, 45, 46, 47
– анионные
– катионные
– нейтральные
Координационная емкость – 10
Координационное число (К.ч.) – 8
Координационные (комплексные) соединения – 6
Красители – 35, 49, 50, 51, 52
Красная кровяная соль – 7
Куоксам – 7, 46, 49
Куприэтилендиамин – 46
Люминесценция – 22, 23
Летучесть – 23, 24

Лиганд (Л) – 8, 9
Лиганды сильного поля – 16, 18
Лиганды слабого поля – 16, 18
Лигнин – 39, 40, 41, 80, 82
Медно-аммиачный раствор – 7, 46, 47, 54, 68, 72, 73, 75
Монодентатность – 10
Мурексид – 35, 37, 55, 83
Нейтральный комплекс – 10
Низкоспиновые комплексы – 15
Номенклатура комплексных соединений – 9
Параметр растворимости – 24
Параметр расщепления – 17
Пирролоподобные циклы – 39
Порфирины – 39
Полидентатность (би-, три-, тетра-, пента-, гексадентатность) – 10, 11
Правила (18 электронов) – 16
Резинаты – 53
Степень полимеризации – 39
Теория кристаллического поля лигандов – 16
Трилон Б – 33, 34, 35, 36, 37, 43, 55, 58, 59, 69, 70
Хелатирование – 42, 43
Хелаты – 24, 33, 84
Хиральность – 12
Хлорофилл – 7, 32, 84
Хромоген черный (эриохром) – 22, 36, 70
Центральный атом – 8
ЭДТА – 10, 33, 43, 44
Энантиомеры – 12
Эриохром (см. Хромоген черный) – 22, 36, 70

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст] : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб.: СПбГЛТА, 1999. – 628 с.

Воробьев, А. Ф. Общая и неорганическая химия [Текст]. В 2 т. : учебник для вузов / А. Ф. Воробьев, Н. Т. Кузнецов, А. Ю. Цивадзе и др. ; под ред. А. В. Воробьева. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 544 с.

Глинка, Н. Л. Общая химия [Текст] / Н. Л. Глинка. – М.: Интеграл-пресс, 2002. – 728 с.

Гольбрайх, З. Е. Практикум по неорганической химии [Текст] / З. Е. Гольбрайх. – изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1986. – 350 с.

Гринберг, А. А. Введение в химию комплексных соединений [Текст] / А. А. Гринберг. – изд. 3-е. – М.: Химия, 1966. – 681 с.

Диккерсон, Р. Основные законы химии [Текст]. В 2 т. / Р. Диккерсон, Г. Грей, Дж. Хейт ; пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – Т.2. – 620 с.

Досон, Р, Элиот Д., Элиот У., Джонс К. Справочник биохимика [Текст] / Р. Досон, Д. Элиот, У. Элиот, К. Джонс ; пер. с англ. В. Л. Друцы, О. Н. Королевой. – М.: Мир, 1991. – 429 с.

Желиговская, Н. Н. Химия комплексных соединений [Текст] / Н. Н. Желиговская, И. И. Черняев. – М.: Высшая школа, 1966. – 388 с.

Зеленин, К. Н. Химия [Текст] / К. Н. Зеленин. – СПб.: Специальная литература, 1997. – 688 с.

Кнунянц, И. Л. Химическая энциклопедия [Текст]. В 5 т. / И. Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – 673 с.

Комплексообразование в неводных растворах [Текст]; под ред. Г. А. Крестова. – М.: Наука, 1989. – 200 с.

Костромина, Н. А. Химия координационных соединений [Текст] / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. – М.: Высшая школа, 1990. – 432 с.

Крестов, Г. А. От кристалла к раствору [Текст] / Г. А. Крестов, В. А. Кобенин. – Л.: Химия, 1977. – 110 с.

Кукушкин, В. Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений [Текст] / В. Ю. Кукушкин, Ю. Н. Кукушкин. – Л.: Наука, 1990. – 512 с.

Кукушкин, Ю. Н. Химия координационных соединений [Текст] / Ю. Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.

Луканина, Т. Л. Общая химия в комплексной химической переработке древесины. Классификация неорганических соединений. Строение вещества. Растворы (для самостоятельной работы студентов) [Текст] : учеб. пособие / Т. Л. Луканина, Т. Т. Овчинникова. – СПб.: СПб ГТУРП, 2013. – 155 с.

Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] : учеб. пособие для вузов / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

Оболенская А. В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А. В. Оболенская, В. П. Щеголев, Г. Л. Аким и др. ; под ред. В. М. Никитина. – М.: Лесная промышленность, 1965. – 412 с.

Петров, А. А. Органическая химия [Текст] : учебник для вузов / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко ; под ред. Стадничука М. Д. – изд. 5-е, перераб. и доп. – СПб.: Тип. им. Ивана Федорова, 2002. – 624 с.

Скорик, Н. А. Химия координационных соединений [Текст] / Н. А. Скорик, В. Н. Кумок. – М.: Высшая школа, 1975. – 208 с.

Слесарев, В. И. Химия: Основы химии живого [Текст] / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.

Степин, Б. Д. Неорганическая химия [Текст] / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – М.: Высшая школа, 1994. – 608 с.

Федоров В. А., Комиссаренков А. А. Качественный анализ: метод. пособие для проведения лабораторных работ [Текст] / В. А. Федоров, А. А. Комиссаренков. – изд. 3-е. / СПбГТУРП. – СПб., 2006. – 35 с.

Учебное издание

Татьяна Львовна Луканина

**Общая и неорганическая химия
Координационные соединения
В комплексной химической
переработке древесины**

Редактор и корректор М. Д. Баранова
Техн. редактор Д. А. Романова
Компьютерная верстка Д. А. Романова

Темплан 2021 г., поз.5239

Подписано к печати 28.12.21.	Формат 60x84/16.	Бумага тип № 1.
Печать офсетная.	Печ.л. 5,6.	Уч.-изд. л. 5,6.
Тираж 50 экз.	Изд. № 5239.	Цена «С».
		Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.