

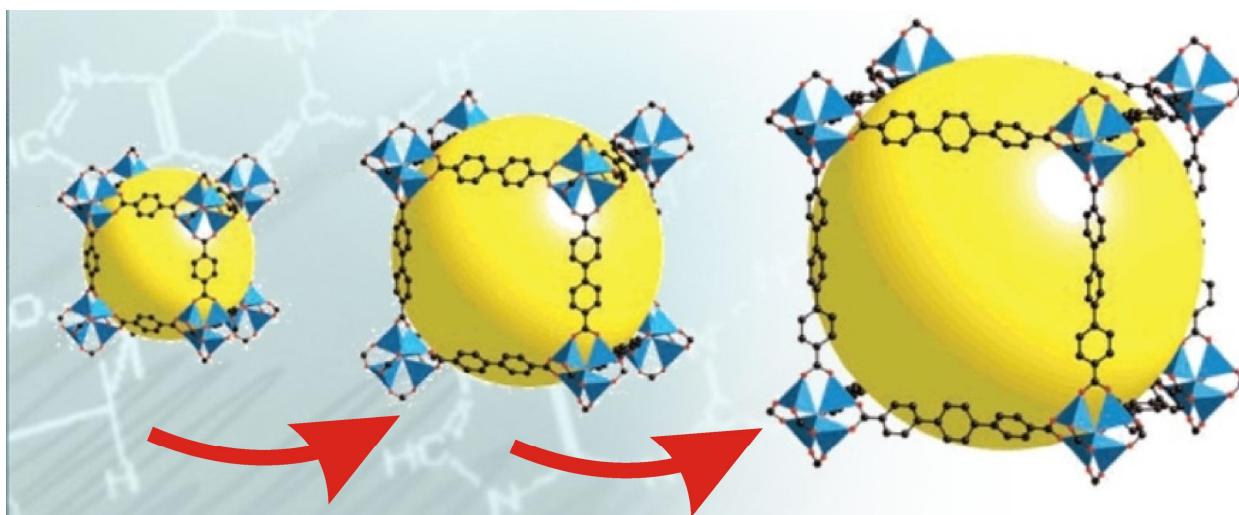
Министерство науки и образования Российской Федерации

Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского

КОМПЛЕКСНЫЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано учебно-методической комиссией химического факультета для
студентов ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки
04.03.01 «Химия» и 18.03.01 «Химическая технология»,
по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»



Нижний Новгород
2016

УДК 546.05+541.49
ББК (Г)24.12

КОМПЛЕКСНЫЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ: учебно-методическое пособие. Составитель: Гаджиев О.Б. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет, 2016. – 33 с.

Рецензент: д.х.н., профессор **С.К. Игнатов**

Учебно-методическое пособие по теме «Комплексные (координационные) соединения» в рамках общего курса «Неорганическая химия» содержит литературный обзор о классификации, номенклатуре и химических свойствах комплексных (координационных) соединений, а также об основах физико-химического анализа для определения состава и предсказания термодинамической стабильности комплексных соединений. Приводятся описания методик и рекомендации по проведению опытов, в том числе по результатам публикаций в международной научной печати 2000-ных годов о комплексных (координационных) соединениях – молекулярных магнитах, промышленных катализаторах и металлоорганических каркасах. Капельные реакции и препаративные синтезы иллюстрируют свойства координационных соединений. Описания методик дополнены международными знаками опасности.

Для студентов химического факультета ННГУ, а также может быть использовано школьниками старших классов, занимающихся в научном обществе учащихся.

Ответственный за выпуск:
председатель методической комиссии химического факультета ННГУ
д.х.н., доцент **А.В. Маркин**

УДК 546.05+541.49
ББК (Г)24.12

ЗНАКИ (СИМВОЛЫ) ОПАСНОСТИ

Осторожно. Едкое вещество



Осторожно. Вредное вещество (X_h)



Осторожно. Вредное вещество.
Раздражает дыхательные пути и кожу
(X_i)



СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 1. Структура и состав комплексных соединений..... | 7 |
| 2. Классификация комплексных (координационных) соединений..... | 9 |
| 3. Диссоциация комплексных соединений | 10 |
| 4. Химические свойства..... | 11 |
| Лабораторные работы (практическая часть) | 12 |
| Опыт №1. Получение комплексных соединений с комплексными анионами (капельные реакции)..... | 12 |
| Опыт №2. Получение комплексных соединений с комплексными анионами (препаративный синтез) | 13 |
| 2.1. Получение $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ | 13 |
| 2.2. Гидрат тетрароданодиаминохромат(III) аммония (соль Рейнеке) .. | 14 |
| 2.3. Декамин- μ -пероксодикобальт(III, IV) сульфат..... | 17 |
| 2.4.* Синтез $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 18 |
| 2.5.* Синтез $[\text{Cr}(\text{NCO})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 19 |
| Опыт №3. Получение комплексных соединений с комплексными катионами | 19 |
| Опыт №4. Образование аммиакатов и гидроксокомплексов железа, цинка, меди, кобальта, никеля (ионы биометаллов), свинца (ион-токсикант) и алюминия | 20 |
| Опыт №5. Получение комплексных соединений с комплексным катионом и комплексным анионом | 21 |
| Опыт №6. Реакции комплексного иона..... | 21 |
| Опыт №7. Изучение конкурирующих лигандообменных процессов на примере комплексных соединений железа(III) | 22 |
| Опыт №8. Химические свойства комплексных соединений (капельные реакции) | 23 |
| Опыт №9. Химические свойства комплексных соединений (препаративный синтез)..... | 24 |
| 9.1. Получение $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Окисление хелатного комплексного соединения $\text{K}_4[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, образующегося <i>in situ</i> | 24 |
| 9.2. Синтез $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 24 |
| 9.3. Синтез $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 25 |
| Опыт №10. Практическое применение комплексных соединений | 26 |
| 10.1. Препараторы синтеза шпинелей, полученные методом химической гомогенизации. Синтез цинк-аммонийного шенита..... | 26 |
| 10.2. Препараторы синтеза шпинелей, полученные методом химической гомогенизации. Синтез никель-аммонийного шенита | 27 |
| 10.3. Супер-парамагнитные материалы и комплекс-катализатор для промышленного окисления углеводородов (на основе полиядерного комплекса марганца) | 27 |
| 10.4. О валентности кислорода: получение $[\text{Zn}_4(\mu^4\text{-O})(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_6]$ | 28 |
| Вспомогательные данные..... | 31 |
| Литература | 32 |

ВВЕДЕНИЕ

Велико разнообразие комплексных соединений. Их физические и химические свойства изменяются в широких пределах. С развитием общих теоретических представлений и совершенствованием экспериментальных методов менялись определения и содержание термина «комплексные соединения». В настоящее время в соответствии с рекомендациями IUPAC, зафиксированными в IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, the «Gold Book»¹, приводится следующее определение (перевод с английского языка выполнен составителем учебно-методического пособия): *комплекс – структурная единица вещества (молекула, радикал, ион или ион-радикал), образованная соединением двух или более структурных единиц вещества (заряженных или незаряженных). Связь между такими компонентами, обычно, слабее, чем ковалентная связь. Термин использовался с различными оттенками смысла в различных контекстах. В этом случае, применение данного термина следует избегать, если существует альтернатива. В неорганической химии термин «координационное соединение» рекомендован для применения вместо термина «комплекс».*

Это определение №1.

*«КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (координационные соединения) – химические соединения, в молекулах которых можно выделить центральный атом (комплексобразователь) и непосредственно связанные с ним молекулы или ионы – так называемые лиганды; количество последних (обычно 4 или 6) определяется так называемым координационным числом. Центральный атом и лиганды образуют внутреннюю сферу. Внешнюю сферу составляют ионы, заряд которых компенсирует заряд внутренней сферы».*²

Это определение №2.

«КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ принадлежат к многочисленному классу химических веществ, которые по своему эмпирическому составу представляют собой соединения нескольких простейших молекул, как например кристаллогидраты, аммиакаты, двойные соли и т.д., и структура которых не может быть объяснена при помощи наших обычных представлений о валентности. Все эти соединения носят общее название «молекулярных» соединений (или соединений «высшего порядка») в отличие

¹ *complex – A molecular entity formed by loose association involving two or more component molecular entities (ionic or uncharged), or the corresponding chemical species. The bonding between the components is normally weaker than in a covalent bond. The term has also been used with a variety of shades of meaning in different contexts: it is therefore best avoided when a more explicit alternative is applicable. In inorganic chemistry the term 'coordination entity' is recommended instead of 'complex'. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the «Gold Book»). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook. Last update: 2014-02-24; version: 2.3.3.*

² Большой энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохорова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Большая Российская энциклопедия, 2000. – 1456 с.

от простейших соединений атомов, образованных при участии валентных сил. Выяснением строения координационных соединений химия обязана немецкому ученому Вернеру (A. Werner), который создал так называемую координационную теорию (см.), позволившую при помощи некоторых положений объединить все вообще молекулярные соединения в стройную и ясную систему».³

Это определение №3.

*«КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (комплексные соединения), содержат катионный, анионный или нейтральный комплекс, состоящий из центрального атома (или иона) и связанных с ним молекул или ионов – лигандов. Центральный атом (комплексообразователь) – обычно акцептор, а лиганды – доноры электронов, и при образовании комплекса между ними возникает донорно-акцепторная, или координационная, связь. Комплекс может быть электронейтральным, или неэлектролитом, иметь положительный заряд (комплексный катион) или отрицательный (комплексный анион). В случае образования координационного соединения с одноименными лигандами все связи в комплексе равноценны, если он находится в растворе или газовой фазе, а в случае разнородных лигандов характер связи зависит от их свойств».*⁴

Это определение №4. Можно рекомендовать использовать данное определение.

Для разнообразных практических приложений наиболее важными являются комплексные (координационные) соединения в твердом и растворенном состояниях. Химия водных растворов – химия лабильных аквакомплексов.

ЗАДАНИЕ: подтвердить/опровергнуть данное утверждение.

Важными случаями являются солевые расплавы, а также неводные растворы, где могут образовываться комплексные соединения, которые могут иметь особое практическое значение, например, для катализа или электрохимического получения металлов.

ЗАДАНИЕ: 1) привести примеры электролитического получения и рафинирования металлов из расплавов и водных растворов; 2) установить сходство или различие определений «координационное соединение», «комплексное соединение», «комплекс», указанных выше (определения №1, 2, 3, 4), а также понятий «лабильность», «инертность», «термодинамическая стабильность».

Благодарности

Составитель учебно-методического пособия благодарит студентов химического факультета ННГУ очной формы обучения 2013-2014 учебного года, принявших участие в постановке экспериментов на стадии подготовки описания лабораторных работ.

Иллюстрация на обложке приведена по N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. Science. 2003. V. 300 P. 1127-1129.

³ Большая медицинская энциклопедия / Под ред. академика Б.В. Петровского. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Советская энциклопедия. 1970.

⁴ Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия. 1988.

1. Структура и состав комплексных соединений

Часто оказывается так, что образование комплексов нельзя обнаружить по визуально-наблюдаемым изменениям системы с изменением соотношений концентраций компонентов: изменение цвета, образование или растворение осадка и т.д. В таких системах для нахождения состава комплексов используют физико-химический анализ, изучая изменение какого-либо физического свойства системы как функцию ее состава.

ЗАДАНИЕ: указать другие примеры применения физико-химического анализа. Кратко охарактеризовать становление и развитие физико-химического анализа.

Результаты такого исследования обычно изображаются графически. Измеряемым свойством может быть электропроводность, оптическая плотность, рН, показатель преломления света и др.

Приготовление исследуемых систем может осуществляться по-разному:

- ❖ сумма концентраций реагирующих компонентов в серии смесей сохраняется постоянной, а их соотношение изменяется (изомолярная серия);
- ❖ постоянная концентрация одного или двух компонентов при равномерном повышении концентрации соответственно второго или третьего компонента;
- ❖ концентрация всех реагирующих компонентов изменяется.

Успешно применили физико-химический анализ при изучении изомолярных серий растворов И. Остромысленский (1910 г.) и Р. Жоб (1928 г.). О составе образующихся комплексов они делали вывод по изменению оптической плотности серии растворов с постоянной суммарной молярной концентрацией реагирующих веществ при разных молярных соотношениях. Впоследствии для исследования изомолярных серий стали использовать не только оптическую плотность растворов, а и другие свойства.

Представления о термохимии координационных соединений были значительно расширены исследованиями К.Б. Яцимирского⁵ (академик АН УССР, Институт общей и неорганической химии АН УССР). Автор критически проанализировал и обобщил существующий обширный материал в этой области и, используя в качестве теоретической основы метод термодинамических циклов, установил ряд закономерностей. Полученные им выводы дают возможность осуществить и новые пути синтеза координационных соединений. Например, можно заранее определить примерную устойчивость намеченной для синтеза соли.

Рассмотрим термохимический цикл, изображённый на рис. 1.

Для этого цикла получаем следующее уравнение:

$$Q = U_k - U + E,$$

⁵ К.Б. Яцимирский. Термохимия комплексных соединений. М.: АН СССР, 1951. 251 с.

где Q – теплота образования координационного соединения из простой соли и аддендов (ионов); U_k – энергия кристаллической решетки координационного соединения; U – энергия кристаллической решетки простой соли; E – энергия образования комплексного иона из газообразных ионов и аддендов.

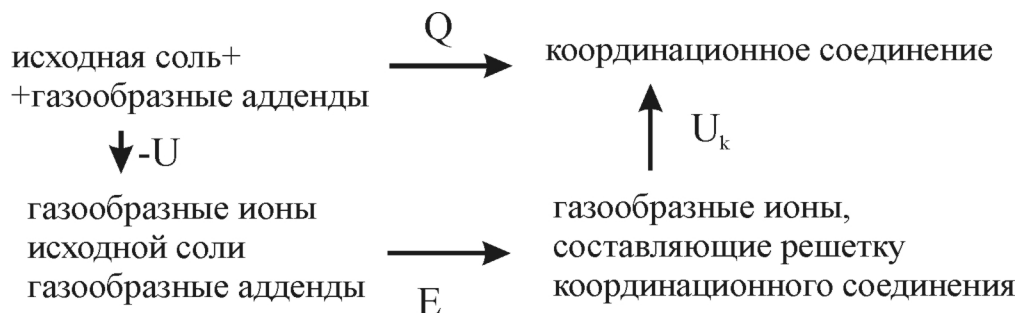


Рис. 1. Термохимический цикл К.Б. Яцимирского для предсказания существования координационного соединения

С помощью данного цикла можно предсказывать существование комплексного соединения. В настоящее время развиты теоретические методы (прежде всего методы квантовой химии), которые позволяют намечать пути синтеза соединений без предварительных данных о них. Одновременно с данным преимуществом методы квантовой химии являются более точными и надежными. Любое комплексное соединения, что когда-то существовало или только будет существовать, может быть изучено с применением методов квантовой химии.

2. Классификация комплексных (координационных) соединений

Комплексные (координационные) соединения как по строению, так и по свойствам очень разнообразны. Пока нет единого признака, по которому можно было бы дать полную их классификацию. Сейчас существует несколько видов классификации комплексных соединений.

По знаку суммарного электрического заряда различают катионные, анионные, нейтральные комплексы. По типу лиганда комплексы делятся на аквакомплексы, аммиакаты, гидроксокомплексы, ацидокомплексы, а также смешанные. Указаны наиболее распространенные варианты.

ЗАДАНИЕ: в каждом из указанных случаев указать лиганд, соответствующий комплексному (координационному) соединению.

Кроме того, комплексы могут быть разделены на одноядерные, содержащие один центральный атом – комплексообразователь, и многоядерные комплексы, содержащие два и более центральных атома. Комплексные соединения со сложной структурой комплексных молекул выделяют в отдельную группу под названием «циклических или хелатных», они содержат полидентантные лиганды, связанные с комплексообразователем несколькими связями.

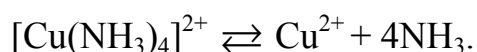
3. Диссоциация комплексных соединений

При растворении комплексов происходит их распад на ионы – комплексный ион и ионы внешней сферы:



Этот процесс назван первичной диссоциацией. Первичная диссоциация протекает аналогично электролитической диссоциации сильных электролитов.

Комплексные ионы тоже способны диссоциировать (в абсолютном большинстве случаев – ступенчато):



Константа нестойкости может служить мерой устойчивости комплекса. Чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс. Анализ констант нестойкости комплексов показывает, что прочность комплекса зависит от природы центрального атома и лигандов, а именно: (*формально*) степени окисления центрального атома комплексообразователя, (*более корректно*) структуры электронных оболочек комплексообразователя и лигандов.

Правила:

1. Чем выше заряд комплексообразователя, тем более прочный образуется комплекс.
2. Прочность комплекса зависит от соотношения между размерами комплексообразователя и лигандов. Более прочные комплексы образуются, когда небольшие размеры комплексообразователя и небольшие лиганды или, наоборот, комплексообразователи с большими радиусами и крупные лиганды.

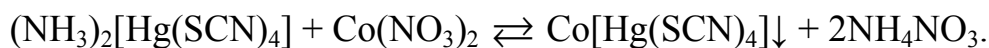
Наиболее прочные комплексы образуют переходные металлы, которые для связи с лигандами используют кроме s-, p-орбиталей, также d-орбитали нижележащих уровней. **ЗАДАНИЕ*:** сравнить данные правила с принципами теории жестких и мягких кислот и оснований.

4. Химические свойства

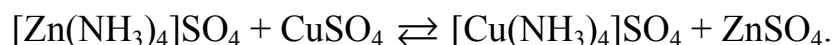
Комплексные соединения могут вступать в реакции обмена, замещения, окисления – восстановления и т.д. При этом комплексы могут разрушаться с образованием обычных соединений или образовывать новые более устойчивые комплексные соединения.

Классификация реакций:

1. Обмен ионов внешней сферы:



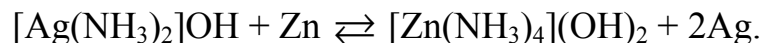
2. Обмен комплексообразователя:



3. Образование нового более прочного комплекса:



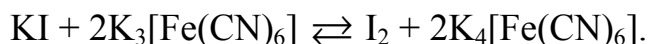
4. Восстановление комплексообразователя до свободного металла:



5. Осаждение комплексообразователя:



6. Окислительно-восстановительные реакции:



Содержание отчёта

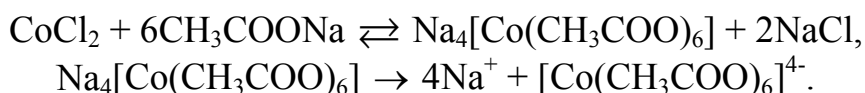
1. Краткое описание методики и наблюдаемых явлений.
2. Уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах с названием комплексных (координационных) соединений согласно IUPAC (англ. – International Union of Pure and Applied Chemistry, рус. – Международный союз теоретической и прикладной химии).
3. Уравнение окислительно-восстановительных реакций должны быть составлены ионно-электронным методом (или любым другим методом) с указанием окислителя и восстановителя.
4. Письменный ответ на вопросы, сформулированные в тексте (обозначено словом «ЗАДАНИЕ»).

Лабораторные работы (практическая часть)

Опыт №1. Получение комплексных соединений с комплексными анионами (капельные реакции)

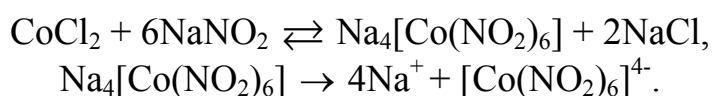
Налить по 2 капли в каждую из 5 пробирок 1 н. раствор хлорида кобальта(II).

1.1. В первую пробирку добавить концентрированный раствор ацетата натрия, заметить появление ярко выраженной розовой окраски, обусловленной наличием в растворе иона $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{4-}$. Уравнение реакции:



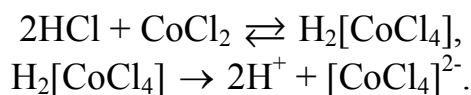
ЗАДАНИЕ: написать реакции, соответствующие стадийному синтезу $[\text{CoOOCCH}_3]^+$, $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_3]^-$ и т.д. до иона $[\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_6]^{4-}$.

1.2. Во вторую – поместить концентрированный раствор нитрита натрия. Раствор следует добавлять по каплям до появления желто-оранжевой окраски, обусловленной ионом $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3]^{4-}$. Уравнение реакции:



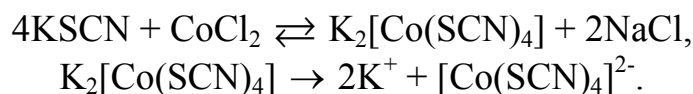
ЗАДАНИЕ: написать реакции, соответствующие стадийному синтезу CoNO_2^+ , $\text{Co}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3^-$ т.д. до иона $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$.

1.3. В третью пробирку добавлять концентрированной соляной кислоты до появления синего цвета, обусловленного ионом $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Уравнение реакции:



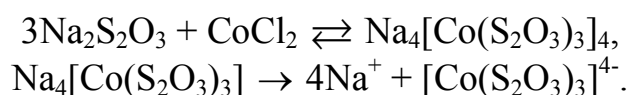
ЗАДАНИЕ: написать реакции, соответствующие стадийному синтезу CoCl^+ , CoCl_2 , $[\text{CoCl}_3]$ и $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

1.4. В четвертую – концентрированный раствор роданида калия до появления фиолетового цвета, обусловленного ионом $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Уравнение реакции:



ЗАДАНИЕ: написать реакции, соответствующие стадийному синтезу $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

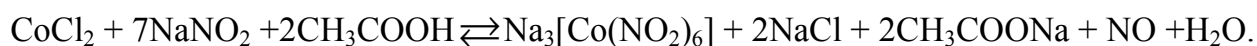
1.5. В пятую – концентрированный раствор тиосульфата натрия до появления синей окраски, обусловленной ионом $[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$. Уравнение реакции:



ЗАДАНИЕ: написать реакции, соответствующие стадийному синтезу $[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$.

Опыт №2. Получение комплексных соединений с комплексными анионами (препаративный синтез)

2.1. Получение $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$



1. Растворяют 2 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.) при нагревании (до 40 – 60°C) в 2 мл воды и отдельно 6 г NaNO_2 (ч.) в 20 мл воды; охлажденные растворы сливают вместе. К смеси при постоянном перемешивании прибавляют (под тягой) 2 мл 50%-ной CH_3COOH . После отстаивания жидкость сливают с осадка $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (в реактиве NaNO_2 обычно содержится примесь KNO_2) и фильтруют. Фильтрат представляет собой раствор препарата реактивной чистоты.

2. Кристаллический препарат реактивной чистоты можно получить следующим образом.

Растворяют 3 г NaNO_2 (техн.) в 3 мл горячей воды и охлаждают до 40 – 50°C (при этом выпадает некоторое количество NaNO_2). В раствор вносят (под тягой) 1 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.) и небольшими порциями 1 мл 50%-ной CH_3COOH (ч.). 30 мин раствор следует интенсивно перемешивать для удаления оксидов азота.

Дают раствору отстояться в течение 2 ч (можно оставить на неделю), после чего жидкость фильтруют под уменьшенным давлением с



применением воронки Бюхнера. Если получается не совсем прозрачный фильтрат, то его еще раз фильтруют, через тот же фильтр, однако этого следует по возможности избегать, так как фильтрование идет очень медленно. Осадок, содержащий небольшое количество $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и следы $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, обрабатывают 1 мл воды при $70 - 80^\circ\text{C}$. Получившийся раствор отфильтровывают и присоединяют к основному фильтрату; общий объем жидкости составляет около 6 мл.

Для получения осадка $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в фильтрат приливают 5 мл этилового спирта; чтобы осадок не выпадал в виде очень тонкого порошка, спирт следует приливать тонкой струйкой при постоянном перемешивании. Выпавшую соль через 1 ч (можно более, например, оставить на неделю под тягой) поместить на воронку Бюхнера, создать поток воздуха для удаления растворителя и спирта. Далее промыть осадок на фильтре 2 мл диэтилового эфира.

Задания:

разделить раствор $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ на две части.

1) К первой части добавить 1 н. раствор KCl (любой другой раствор, содержащий K^+) или NH_4Cl (любой другой раствор, содержащий NH_4^+) до прекращения выпадения осадка. Если добавление солей не приводит к немедленному выпадению осадка, раствор следует охладить и подождать в течение 30 мин. **Какой цвет имеет полученный осадок?**

ЗАДАНИЕ: Укажите тривиальное название данной комплексной соли. Укажите её применение.

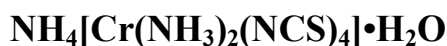
ЗАДАНИЯ (дополнительно)*:

1) 2/3 осадка поместить в керамический тигель (или заполнить не более 2/3 объема тигля), в течение 30 мин выдержать осадок при 250°C . К охлажденному до комнатной температуры остатку добавить 2 мл концентрированного раствора HCl . Нагреть до 40°C . Происходит ли полное растворение остатка? Полученный раствор добавить к 10 мл дистиллированной воды. Обнаружить ионы Co^{2+} .

2) 1/3 осадка (остаток) частями вносить в дистиллированную воду (50 мл) нагретую до 40°C , каждый раз достигая полного растворения без остатка, затем раствор прокипятить. Что наблюдается?

3) По 10 капель раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ смешать с 1 мл концентрированного раствора NaOH и 1 мл концентрированного раствора HNO_3 . Что наблюдается?

2.2. Гидрат тетрароданоdiamминохромат(III) аммония (соль Рейнеке)



Препарат получается путем сплавления роданистого аммония (тиоцианата аммония) с бихроматом аммония в соотношении 3 масс. ч. NH_4SCN и 1 масс. ч. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Восстановленный хром (III) образует

комплексное соединение.



Для получения ~1 г препарата 3 г роданида аммония ($T_{\text{плав.}} = 149.6^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{разл.}} = 170^{\circ}\text{C}$) **осторожно нагревают** в фарфоровой чашке при непрерывном перемешивании (**только в вытяжном шкафу**). Когда соль почти расплавится, нагревание прекращают и прибавляют понемногу (каждый раз **не более 1/10 части**) и при постоянном помешивании 1 г тонко растертого бихромата аммония. Вносить $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ следует на кончике шпателя, а другим концом шпателя перемешивать (перешивать можно также стеклянной палочкой). **Реакция протекает экзотермично и интенсивно** с образованием фиолетовой массы (если синтез выполнялся при температуре плавления NH_4SCN , то масса имеет ярко красный цвет). После прибавления последней порции $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ перемешивание продолжают до загустения всей массы. Образующийся продукт, кроме соли Рейнеке, содержит непрореагировавшие бихромат и роданид аммония, а также побочный продукт реакции, трудно растворимый в воде (соли гуанидина, соль Морланда).



ЗАДАНИЕ: Указать изомеры NH_4SCN . Какие комплексные соли могут быть побочными продуктами данной реакции? Какие еще побочные продукты могут быть? Почему синтез следует проводить в вытяжном шкафу?

Интересно, что тиоцианат гуанидина может быть использован для деактивации вируса гриппа, вызвавшего в 1918 «испанский грипп», тогда вирус может быть изучен относительно безопасно. Такая деактивация вируса происходит при денатурации.

Еще в теплом состоянии растирают сырой продукт с небольшими порциями холодной воды. Побочный продукт остается в осадке, а соль Рейнеке в растворе. После добавления ко всей массе 10 – 15 мл воды полностью растирают пестиком все комки, переносят эту кашицу в воронку Бюхнера и фильтруют. Затем осадок переносят обратно в чашку и повторяют выщелачивание с тем же количеством воды до тех пор, пока водная вытяжка не перестанет давать осадка при доливании насыщенного раствора NH_4Cl (эта соль высаливает соль Рейнеке). **ЗАДАНИЕ:** по данным о растворимости NH_4Cl приготовить насыщенный раствор. Водные вытяжки обрабатывают насыщенным раствором NH_4Cl . Осадки, полученные высаливанием, объединяют и высушивают на воронке Бюхнера, пропуская ток воздуха.

ЗАДАНИЕ: известно, что соль Рейнеке хранят в банке (обернутой фольгой) с притертой пробкой. Объяснить.

Имеется иной вариант завершения этого синтеза. После измельчения полученной красной массы ее обрабатывают горячим спиртом и экстрагируют избыток NH_4SCN . К сухому остатку приливают воду, и вся

масса хорошо перемешивается. Соль Рейнеке высаливают концентрированным раствором NH_4Cl .

Отметим, что соль Рейнеке применяют для осаждения больших (крупных) катионов, как органических, так и неорганических. Соль Рейнеке можно использовать для количественного определения меди (в виде Cu^{2+}), так как можно количественно провести осаждение последней в форме $\text{Cu}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$, не удаляя из раствора другие металлы (катионы металлов, кроме Ag^+ , Hg^{2+} , Tl^+). Реакция с солью Рейнеке может служить также и как очень чувствительная качественная реакция на медь.

ЗАДАНИЕ: применить полученный реактив для обнаружения Cu^{2+} (0.1 М). Записать уравнение реакции. Осадок образовался? Какой цвет осадка? Разбавить раствор соли меди(II) в 200 раз. Применить приготовленный разбавленный раствор для обнаружения Cu^{2+} . Осадок образовался? Если Ваш ответ «Да», то сравнить время, в течение которого появились первые признаки появления осадка в обоих случаях.

Как уже отмечалось, соль Рейнеке довольно широко применяется в аналитической химии, для определения ионов меди, серебра, ртути, кадмия и висмута, при этом образуются кристаллы в виде пучков тонких игл. Для обнаружения ионов серебра, как правило, используют соль Рейнеке в сочетании с тиомочевинной, образуется осадок состава: $[\text{Ag}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, предел обнаружения 0.4 мкг, предел разбавления 1: 2500 (г/г).

Также она применяется и в органическом анализе, например, для определения:

1) никотина (никотин – алкалоид, содержащийся в растениях семейства паслёновых, преимущественно в табаке и, в меньших количествах, в томатах, картофеле, баклажанах, зелёных болгарских перцах);

2) атропина (атропин - антихолинергическое (M – холиноблокатор) средство. Химически представляет собой тропиновый эфир d,l-троповой кислоты);

3) морфина (морфин – один из главных алкалоидов опия, содержится в маке снотворном).

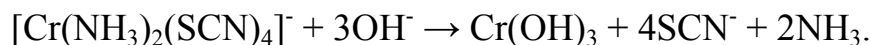
Сведения о соединениях, содержащих анион $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^{2-}$, достаточно ограничены, не смотря на то, что тетраизотиоцианатодиаминокхроматные комплексы могут обладать рядом ценных для практических применений свойств.

Свойства соли Рейнеке: рубиново-красные, блестящие светочувствительные чешуйки. При нагревании до 100°C соль теряет кристаллизационную воду, при этом образуются ярко-красные кубики и ромбические додекаэдры. При комнатной температуре соль снова поглощает воду из воздуха. Соединение легко растворяется в воде, спирте, эфире, ацетоне, нерастворимо в бензоле. Строение комплексного аниона

определено в статье Y. Takeushi et al.⁶: группа NH₃ – в транс-положении; Cr-N-связь для NCS группы показана спектральным методом сравнением спектров серии комплексных соединений.

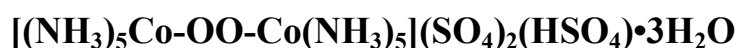
ЗАДАНИЕ: записать структурную формулу комплексного иона [Cr(NH₃)₂(NCS)₄]²⁻ в соответствии с приведенными данными. Какой координационный полиэдр образуют лиганды?

Соль Рейнеке разлагается кипящими водой и спиртом. При нагревании с раствором щелочи комплекс постепенно разлагается, выделяя аммиак и образуя гидроксид хрома:



ЗАДАНИЕ: полученную соль разрушить кипячением в щелочном растворе.

2.3. Декамин-μ-пероксодикобальт(III, IV) сульфат



Для получения препарата берутся следующие исходные вещества:

25 мл 1 М раствора (NH₄)₂SO₄;

50 мл концентрированного раствора NH₄OH;

25 мл 1 М раствора CoSO₄;

50 мл воды;

25 мл 1 М раствора H₂O₂ (**ЗАДАНИЕ:** *рассчитать массовую долю H₂O₂*);

25 мл 1 М раствора (NH₄)₂S₂O₈.

Все это сливается в приведенной последовательности, причем после каждого добавления жидкость интенсивно перемешивают стеклянной палочкой.

После добавления последнего раствора смесь оставляют на 20 – 25 мин. Раствор, находящийся над мелкокристаллическим осадком (*какой цвет осадка?*), декантируют возможно полнее, затем декантированный осадок, промывают разбавленным раствором аммиака, фильтруют на воронке Бюхнера, промывают осадок на фильтре спиртом, сушат пропуская поток воздуха.

Выход реакции небольшой.

ЗАДАНИЯ (дополнительно)*: *для увеличения выхода раствор перед декантацией охладить смесью льда и воды в течение 10 – 15 минут. Возможен иной вариант: оставить раствор на неделю в открытой колбе.*

ЗАДАНИЕ: *ответить на вопросы. Какой цвет раствора? Осадок образовался? Соответствует ли цвет раствора цвету осадка? Если осадок не образовался, то можно ли утверждать по ряду признаков, что комплексное соединение образовалось? Объяснить, почему осадок не*

⁶ Y. Takeushi Y. Takeushi, Y. Saito, Bull. Soc. Chim. Japan. 1957. V. 30. P. 319.

образовался. Добавить с помощью шпателя небольшое количество порошка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Происходят ли изменения в растворе?

ЗАДАНИЕ: полученную соль разрушить раствором Na_2SO_3 . Составить уравнение реакции синтеза декамин- μ -пероксодикоальт (III, IV) дисульфата – гидросульфата.

ЗАДАНИЕ (дополнительно)*:

1. Вместо раствора CoSO_4 использовать раствор CoCl_2 .
2. Вместо раствора CoSO_4 использовать раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.
3. Исключить добавление 50 мл воды.

2.4.* Синтез $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Синтезы $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{NCO})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (задания 2.4 и 2.5) приводятся по статье S. A. Sadeek et al.⁷.

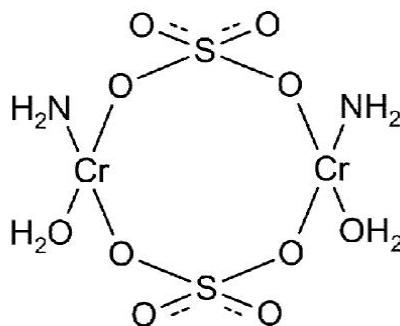
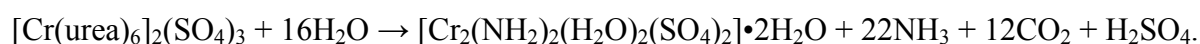


Рис. 2. Предполагаемая структура комплексного соединения $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]$, образующего гидрат $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по A. Sadeek et al.⁷

Зеленый осадок комплексного соединения $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может быть получен смешиванием равных объемов водных растворов 0.1 М $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0.6 М мочевины и нагреванием на водяной бане при температуре 80 – 90°C в течение 2 ч (колбу закрывают препаративным стеклом). Возможен иной вариант: раствор реагентов нагревают на песчаной бане до кипения в колбе закрытой препаративным стеклом.

Полученный осадок несколько раз промыть горячей водой.

ЗАДАНИЕ: ответить на вопросы. Происходит ли образование осадка? Какое комплексное соединение остается в растворе? Какое значение у данного комплексного соединения?

⁷ S.A. Sadeek, M.S. Refat, S.M. Teleb. Spectroscopic and Thermal Studies of $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{NCO})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{FeO}(\text{OH})] \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ Compounds Formed by the Reactions of Urea with $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Journal of the Korean Chemical Society. 2004. V. 48. P. 358–366.

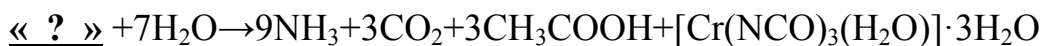
2.5.* Синтез $[\text{Cr}(\text{NCO})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Методика приводится по статье S.A. Sadeek et al.⁷.

Соединение $[\text{Cr}(\text{NCO})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ может быть получено из растворов $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и мочевины аналогично $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (задание 2.4).

ЗАДАНИЕ: определить, какое соединение зашифровано знаком «?»

?



Опыт №3. Получение комплексных соединений с комплексными катионами

3.1. В первую пробирку поместить 5 капель 1 н. раствора хлорида кобальта(II), затем по каплям (10 капель) добавить концентрированный раствор аммиака до приобретения раствором коричневой окраски, обусловленной наличием в растворе ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

3.2. Во вторую пробирку поместить 5 капель концентрированного раствора сульфата хрома(III) и добавить 10 капель концентрированного раствора аммиака, при этом наблюдать появление бледно-лиловой окраски, обусловленной наличием иона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

3.3. В третью пробирку поместить 2 капли 1 н. раствора сульфата меди(II) и 10 капель концентрированного раствора аммиака, наблюдать появление синей окраски, соответствующей иону $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

3.4. В четвертую пробирку поместить 2 капли концентрированного раствора сульфата никеля(II) и 10 капель концентрированного раствора аммиака, при этом раствор приобретает сине - фиолетовый цвет, ввиду наличия иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

3.5. В последнюю пробирку поместить 2 капли концентрированного раствора сульфата цинка(II) и 10 капель концентрированного раствора аммиака. В ходе реакции наблюдать образование белого осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, затем его растворение.

Опыт №4. Образование аммиакатов и гидроксокомплексов железа, цинка, меди, кобальта, никеля (ионы биометаллов), свинца (ион-токсикант) и алюминия

4.1. Получение малорастворимых гидроксидов

В семь пробирок наливают по 1 мл раствора соли указанных металлов, лучше придерживаться следующего порядка: первую пробирку – раствор соли железа, во вторую – раствор соли цинка, затем соли меди, кобальта, никеля, свинца и алюминия. В каждую из пробирок осторожно добавляют по каплям разбавленный раствор (концентрация 0.1 н.) щелочи до отчетливого образования осадка. Надо помнить, что некоторые осадки могут раствориться в избытке щелочи, поэтому добавление избытка щелочи недопустимо! Содержимое пробирок взбалтывают, делят на дне равные части. Таким образом, получают две серии пробирок, содержащих нерастворимые гидроксиды.

4.2. Изучение возможности образования гидроксокомплексов

В каждую из пробирок первой серии добавляют 1 – 2 мл концентрированного раствора щелочи. Отмечают изменения, происшедшие в пробирках.

4.3. Изучение возможности образования аммиакатов

В каждую из пробирок второй серии добавляют 1 – 4 мл концентрированного раствора аммиака. Отмечают изменения в пробирках.

Результаты всех экспериментов заносят в табл. 1.

Таблица 1

Задание: Написать название таблицы

| Катион | Цвет осадка при добавлении разбавленного раствора щелочи | Изменения, происходящие при добавлении концентрированного раствора щелочи | Изменения, происходящие при добавлении концентрированного раствора аммиака |
|------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Fe^{3+} | | | |
| Zn^{2+} | | | |
| Cu^{2+} | | | |
| Co^{2+} | | | |
| Ni^{2+} | | | |
| Pb^{2+} | | | |
| Al^{3+} | | | |

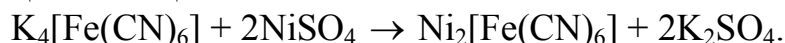
ЗАДАНИЕ: в выводе отметить:

- ионы, образующие прочные аммиакаты и гидроксокомплексы:
- ионы, образующие только прочные аммиакаты:.....
- ионы, образующие только прочные гидроксокомплексы:.....

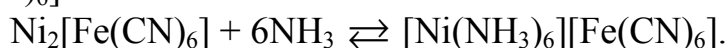
- ионы, не образующие прочных аммиакатов и гидроксокомплексов:.....

Опыт №5. Получение комплексных соединений с комплексным катионом и комплексным анионом

5.1. Налить в пробирку 5 капель 1 н. раствора гексацианоферрата(II) калия и две капли концентрированного раствора сульфата никеля(II). В результате реакции образуется бледно-зеленый осадок. В данном случае протекает реакция замещения внешнего иона в комплексном соединении:



Далее к полученному соединению добавить по каплям концентрированный раствор аммиака до полного растворения осадка и образования бледно-лиловых кристаллов комплексной соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

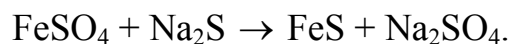


5.2. Аналогично, выполнить эксперимент с растворами CuSO_4 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и объяснить наблюдаемые процессы.

Опыт №6. Реакции комплексного иона

6.1. Разрушение комплексных соединений в результате осаждения комплексообразователя. Подготовить три пробирки. В первую пробирку налить 5 капель 0.5 М раствора сульфата железа(II) и добавить одну каплю 1 н. раствора сульфида натрия. При этом наблюдаем выпадение черного осадка сульфида железа(II). Это контрольный опыт, он показывает, что наличие в растворе иона приводит к образованию осадка с ионом

Уравнение реакции имеет вид:



Во вторую пробирку налить пять капель 0.5 М раствора сульфата железа(II) и добавить 3 капли концентрированного раствора ацетата натрия. В результате реакции образуется комплекс



В третью пробирку налить пять капель 1 н. раствора FeSO_4 .

Затем во вторую и третью пробирки добавить по одной капле 1 н. раствора сульфида натрия.

6.2. Сначала необходимо получить комплекс $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$. Для этого в две пробирки налить по две капли 1 н. раствора хлорида кобальта(II)

и по десять капель концентрированного раствора ацетата натрия до появления ярко-розового цвета, обусловленного ионом $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{4+}$.
Уравнение реакции:



Далее одну пробирку оставить для того, чтобы можно было потом сравнить цвет, а во вторую добавить 10 капель концентрированного раствора роданида калия до появления фиолетового цвета, обусловленного ионом $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$.



В первой пробирке наблюдать разрушение комплекса в результате образования нового комплекса.

Опыт №7. Изучение конкурирующих лигандообменных процессов на примере комплексных соединений железа(III)

В три пробирки налить по 1 мл хлорида железа(III). В одну из пробирок добавить 1 мл дистиллированной воды, в другую – 1 мл раствора фторида калия, в третью – 1 мл раствора тартрата калия (или иной соли, которой может быть полидентатным лигандом). Содержимое пробирок тщательно перемешать. Наблюдения оформить в виде табл. 2.

При составлении формул образующихся соединений принять, что координационное число железа(III) равно 6.

Таблица 2

ЗАДАНИЕ: написать название таблицы

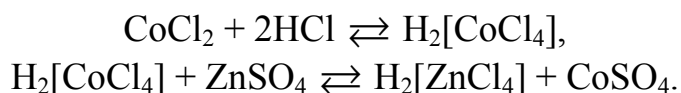
| № п/п | Добавленный реагент | Цвет содержимого пробирки | Формула и строение образовавшегося соединения (иона) |
|-------|------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------|
| 1 | Вода | | |
| 2 | Фторид калия (или аммония) | | |
| 3 | Тартрат калия (или аммония)* | | |
| 4 | Оксалат калия (или аммония) | | |

*- тартрат-ион является двухзарядным анионом винной кислоты $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ и является, как правило, тридентатным лигандом.

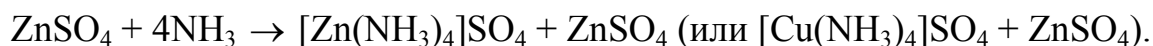
ЗАДАНИЕ: к растворам полученных соединений добавить по 5 капель раствора тиоцианата калия. Отметить происходящие изменения и составить уравнения протекающих реакций.

Опыт №8. Химические свойства комплексных соединений (капельные реакции)

8.1. Реакции обмена комплексообразователя. В пробирку поместить две капли 1 н. раствора хлорида кобальта(II) и добавить 5 – 10 капель концентрированной соляной кислоты до появления сине-фиолетового окрашивания, обусловленного образованием комплексного иона $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Затем в пробирку внести две капли концентрированного раствора сульфата цинка до появления розовой окраски. В результате этой реакции происходит обмен комплексообразователя Co^{2+} на Zn^{2+} . Розовая окраска обусловлена выделением иона Co^{2+} .



8.2. В другую пробирку налить две капли концентрированного раствора сульфата цинка и добавить несколько капель (3 – 7) концентрированного раствора аммиака до образования комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (*раствор аммиака должен быть взят в недостатке, то есть некоторое количество осадка должно остаться*). Раствор этого комплекса бесцветный. Затем в эту пробирку внести 2 – 3 капли 1 н. раствора сульфата меди(II) до появления синего цвета, обусловленного образованием нового комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



ЗАДАНИЕ: объяснить, почему раствор аммиака следует взять в недостатке для демонстрации идеи опыта.

8.3. Участие комплексных соединений в окислительно-восстановительных реакциях. Внести пять капель 0.5 н. раствора иодида калия в пробирку, пять капель концентрированной соляной кислоты и три капли *толуола (или ксилола, циклогексана)*. Содержимое пробирки встряхиваем и убеждаемся, что верхний слой остается бесцветным. Затем вносим в пробирку 2 – 3 капли насыщенного раствора красной кровяной соли, встряхиваем и наблюдаем за изменением окраски верхнего слоя жидкости. В результате реакции йод окисляется до I_2 , а комплексообразователь Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} . При этом йод

переходит в слой органической жидкости и окрашивает его. Толуол является экстрагентом, образуя фазу, которая не смешивается с водной фазой в широком интервале температур.

Опыт №9. Химические свойства комплексных соединений (препаративный синтез)

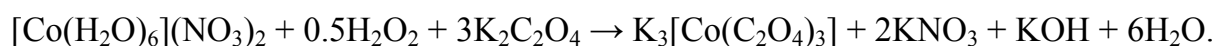
9.1. Получение $K_3[Co(C_2O_4)_3]$. Окисление хелатного комплексного соединения $K_4[Co(C_2O_4)_3]$, образующегося *in situ*



1. Приготовить 10 мл водного раствора $Co(NO_3)_2$ концентрацией 0.125 М из $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

2. В химический стакан поместить 50 мл воды и 1.55 г $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (или $(NH_4)_2C_2O_4$), 10 мл заранее приготовленного раствора, содержащего $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Перемешать с применением магнитной мешалки.

3. Добавить 10 мл 3% H_2O_2 и нагреть до $40^\circ C$, продолжая перемешивать раствор до появления красивой сине-зеленой окраски (приблизительно 10 – 15 мин.).



ЗАДАНИЕ (дополнительно)*:

раствор $Co(NO_3)_2$ применить в синтезе 9.1 вместо раствора $CoSO_4$.

Структура комплексного иона изображена на рис. 3.

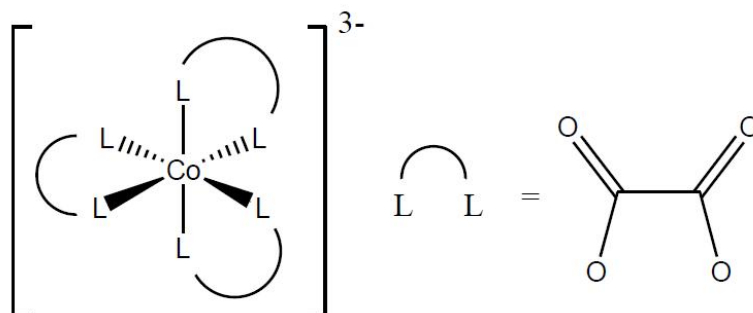


Рис. 3. Схематичное изображение комплексного иона и лиганда

Интересно, что $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ и $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ селективно осаждают глицин из смеси аминокислот.

9.2. Синтез $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Отметим, что первооткрывателем этого соединения считается Dr. Wilton George Turner (родился в 1810 в г. Кларедон (Clarendon), Ямайка.

Защита диссертации в 1838 г. в университете г. Geissen у Юстуса-фон-Либиха). В 1830-1831 гг. зимой в Лондоне случайно получил данное соединение.

Соединение было им охарактеризовано следующим образом: «эта великолепная соль кристаллизуется в тонкие длинные призмы, которые выглядят черными в отраженном свете, голубыми – в проходящем свете и зелеными в виде порошка. Раствор является зеленым и красным, одновременно, кроме освещения в пламени свечи, в котором соль является совершенно красной».

Оригинал описания: «*This beautiful salt crystallizes in thin elongated prisms, which appear black by reflection, blue by transmitted light, and green when reduced to powder. Its solution is green and red at the same time, except by candlelight, when it is of a pure red*».



В 35 – 50 см³ холодной воды приготовить суспензию 5.5 г дигидрата щавелевой кислоты. Отметим, что растворимость щавелевой кислоты 10 г/100г (20°C); 25 г/100г (44.5°C); 120 г/100г (100°C). Добавить при перемешивании **малыми порциями** 1.8 г порошка K₂Cr₂O₇ (**Осторожно: Cr(VI) возможно является канцерогеном;** растворимость 4.9 г/100 мл (0 °C), 102 г/100 мл (100°C)). Оранжевый цвет раствора скоро изменяется, раствор при этом нагревается самопроизвольно (часто до точки кипения), происходит интенсивное выделения газа. Когда реакция завершится (выделение газа из раствора при этом уменьшается), перелить 1/2 темного непрозрачного раствора в стакан объемом 100 см³ и растворить полностью 1.1 г K₂C₂O₄•H₂O (можно нагреть до 40 – 60°C; K₂C₂O₄•H₂O можно заменить на (NH₄)₂C₂O₄). Добавить 2 – 3 мл этанола. Нагреть раствор на водяной бане до тех пор, пока не начнет выделяться осадок. Прекратить нагревание, добавить 5 см³ этанола и охладить раствор в кристаллизаторе (можно добавить лед). Холодные кристаллы отфильтровать, промыть порциями 5 см³ холодного этанола (смесь 2 : 1 – спирт/вода), 10 см³ этанола. Просушить продукт на воронке Бюхнера, пропуская воздух.

Уравнение реакции:



9.3. Синтез K₂[Cu(C₂O₄)₂]•2H₂O

Приготовить два раствора, растворив:

- 1) 3.1 г K₂C₂O₄•H₂O в 15 см³ воды;
- 2) 2.0 г CuSO₄•5H₂O в 10 см³ воды.

Нагреть оба раствора до 60°C и затем медленно **добавить раствор соединения меди(II) к раствору оксалата**, перемешивая. Если добавить в обратном порядке, то, как правило, кристаллы будут меньше (можно наблюдать при микрориссталлоскопическом исследовании). Охладить

растворы смесью льда и воды, отфильтровать голубые кристаллы, отмыть на фильтре 2 порциями холодного раствора спирта. Просушить потоком воздуха на фильтре.

Структуры фрагментов кристаллических решеток $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ изображены на рис. 4.

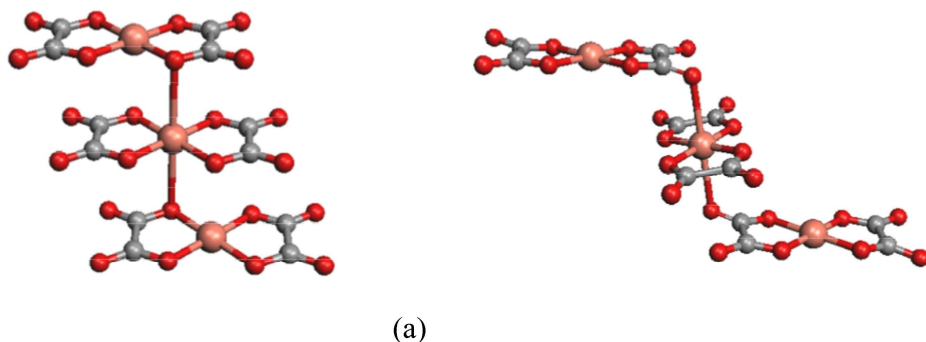


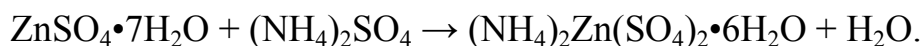
Рис. 4. Структуры упаковок $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б) в кристаллы по данным рентгеноструктурного анализа (молекулы воды не указаны)

Примечание: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно заменить на $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Опыт №10. Практическое применение комплексных соединений

10.1. Прекурсоры синтеза шпинелей, полученные методом химической гомогенизации. Синтез цинк-аммонийного шенита

Цинкаммонийный шенит может быть получен взаимодействием кристаллогидрата сульфата цинка с сульфатом аммония по следующей реакции:

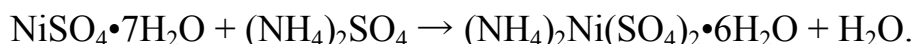


1. В двух пробирках или стаканах (*какую химическую посуду лучше выбрать? Какой объем растворителя следует использовать?*) приготовить насыщенные растворы $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5.72 г, 0.02 моль) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2.64 г, 0.02 моль) в воде при 100°C (при растворимости 202 г на 100 г воды для $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 102 г на 100 г воды для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

2. Затем доведённые до температуры кипения растворы слить в один стакан объёмом 100 мл, который затем после охлаждения почти до комнатной температуры поставить охлаждаться в кристаллизатор с холодной водой. Выпавший белый осадок отфильтровать на фильтре Шотта или на воронке Бюхнера под уменьшенным давлением.

10.2. Прекурсоры синтеза шпинелей, полученные методом химической гомогенизации. Синтез никель-аммонийного шенита

Никель-аммонийный шенит можно получить из кристаллогидрата сульфата никеля и сульфата аммония:



По данным о растворимости (37.5 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 10.2 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на 10.0 г воды) при 100°C растворить в рассчитанном количестве воды 0.02 моль $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 0.02 моль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием насыщенного раствора. Затем растворы слить в одну емкость. После охладить в кристаллизаторе с холодной водой. При этом наблюдалось выпадение зелёного осадка. Осадок отфильтровать. **ЗАДАНИЕ: рассчитать выход реакции.**

10.3. Супер-парамагнитные материалы и комплекс-катализатор для промышленного окисления углеводородов (на основе полиядерного комплекса марганца)

Синтез выполняется по оригинальным методикам Т. Lis⁸ и Н.Ж. Eppley, G. Christou⁹.

С 1980-х г. значительный интерес привлекают комплексы с общей формулой $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, где $R=\text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Cr}$ (Cr это условное обозначение углеводородного остатка кротоновой кислоты). В данном 12-ти ядерном комплексе центральный тетраэдрический фрагмент $\text{Mn}(\text{IV})$ окружен неплоским кольцом из атомов $\text{Mn}(\text{III})$ и O (рис. 5). Комплексы Mn_{12} являются хорошо охарактеризованными мономолекулярными моделями для супер-парамагнитных материалов, проявляют аномально низкую скорость магнитной релаксации для молекулярных веществ.

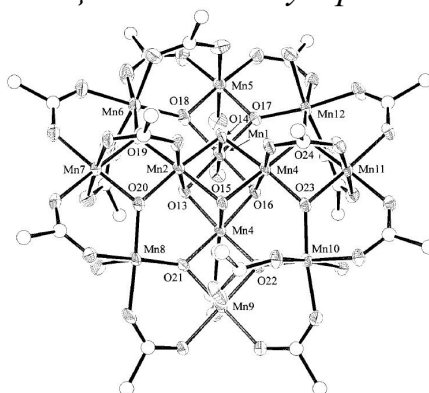


Рис. 5. Структура $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_x$, установленная экспериментально Т. Lis⁸

⁸ T. Lis, Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. Acta Crystallography B36. 1980. P. 2042.

⁹ Synthesis of dodecaoxohexadecacarboxylatotetraquo-dodecamanganese $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($R=\text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Cr}$) complexes; Submitted by Hilary J. Eppley and George Christou (Full Prof., University Florida, FL, USA); Checked by Neil A. Law and Vincent L. Pecoraro, Volume 33, Inorganic Syntheses. Ed. by Dimitri Coucouvanis, 2002, John Wiley & Sons, Inc.

Получение $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HO}_2\text{CMe}$ (А).



Для получения ~2 г комплекса (А) смешивают 11 мл дистиллированной воды и 16 мл ледяной уксусной кислоты в 100 мл колбе Эрленмейера при комнатной температуре (~20°C). К этому раствору добавляют 2 г $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (если нет препарата $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, но есть иные соли $\text{Mn}(\text{II})$, то следует сначала получить раствор $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ в 11 мл уксусной кислоты после осаждения $\text{Mn}(\text{OH})_2$ или MnCO_3) при очень интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Когда $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворится, быстро добавляют за один раз тонкоизмельченного 0.7 г твердого KMnO_4 при интенсивном перемешивании. Наблюдают постепенное изменение окраски раствора: розовый прозрачный раствор становится красно-коричневым, а потом темно-коричневым. Раствор интенсивно перемешивают до тех пор, пока порошок KMnO_4 не растворится полностью. Однако достаточно трудно наблюдать за ходом реакции и установить растворился ли KMnO_4 полностью или нет, поскольку раствор настолько темный и непрозрачный, что дно колбы приходится изучать, применяя интенсивный свет. Потому реакцию проводят в течение 20 мин; более длительное проведение реакции приводит к продукту, который нерастворим и образует порошок. Реакцию проводят до полного превращения KMnO_4 ; полученный раствор оставляют на 24 – 72 ч (закрывать пробкой, можно на неделю) при комнатной температуре. Черные прямоугольные кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера, отмыть от оставшегося порошка и раствора ацетоном (45 – 60 мл).

Свойства:

Комплексное соединение (А) растворяется в CH_3CN . Однако аналитически чистый препарат содержит небольшое количество нерастворимого материала, который является, как предполагается, другой сольватная форма. Массовая доля данной фракции увеличивается при высокой скорости кристаллизации.

10.4. О валентности кислорода: получение $[\text{Zn}_4(\mu^4\text{-O})(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_6]$

Для получения гидратированного препарата $[\text{Zn}_4(\mu^4\text{-O})(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_6]$, изображенного на рис. 6, массой 7.9 г ледяную уксусную кислоту (6 мл) быстро добавляют, перемешивая, к 2 г порошка ZnO . Реакция экзотермична, что приводит к превращению подвижной пасты в твердую массу. При прибавлении концентрированной уксусной кислоты (5 мл) и последующем кипячении в течение 1 – 5 мин корка разрушается с образованием кремоподобной субстанции, которую следует кипятить в течение 30 мин. После



охлаждения осадок на фильтре промывают сначала уксусной кислотой и затем эфиром, получают высокодисперсный порошок.

ЗАДАНИЕ: рассчитать валентность кислорода в комплексном соединении $[Zn_4(\mu^4-O)(\eta^2-O_2CCH_3)_6]$.

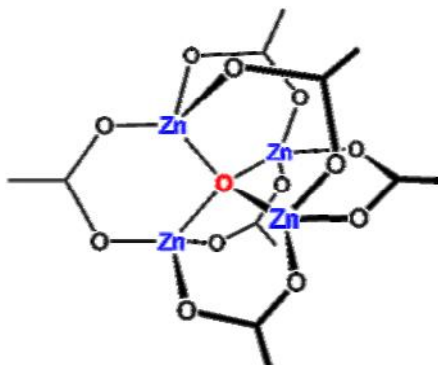


Рис. 6. Структура комплексного соединения $[Zn_4(\mu^4-O)(\eta^2-O_2CCH_3)_6]$

Интересно отметить, что на основе структурного фрагмента $[Zn_4(\mu^4-O)(\eta^2-O_2CR)]$ были созданы металлоорганические каркасы (например, MOF-5, MOF-150, MOF-177, MOF-205 (DUT)), особый тип материалов с большой удельной площадью поверхности (N.L. Rosi et al.¹⁰; Hee K. Chae et al.¹¹). Структуры изображены на рис. 7 и 8.

Для активированного углерода (разупорядоченная структура) удельная площадь поверхности может составлять до 2030 м²/г, для кристаллических веществ еще совсем недавно считавшимся цеолит Y наибольшая удельная площадь поверхности составляет 904 м²/г, для кристаллического твердого тела MOF-177 ($Zn_4O(1,3,5\text{-трибензоатбензол})_2$) (рис. 7) – 4500 м²/г (4500 м² – это площадь трёх футбольных полей).

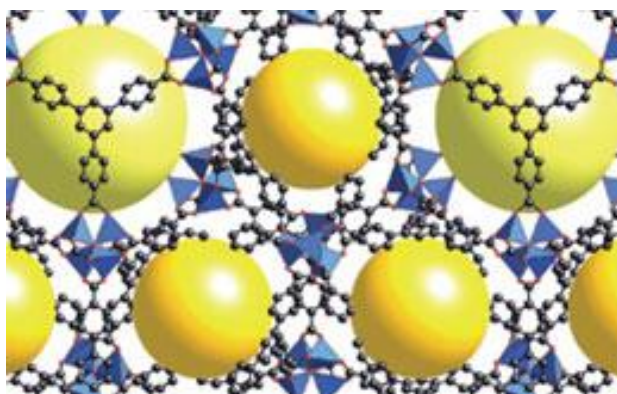


Рис. 7. Структура MOF-177: поры (жёлтые шары), ограниченные фрагментами 1,3,5-трибензоатбензола и цинковых кластеров (синие пирамиды)¹⁰

¹⁰ N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. Science. 2003. V. 300. P. 1127-1129.

¹¹ Hee K. Chae, Diana Y. Siberio-Perez, Jaheon Kim, YongBok Go, Mohamed Eddaoudi, Adam J. Matzger, Michael O’Keeffe and Omar M. Yaghi, A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. Nature. 2004. V. 427. P. 523-527.

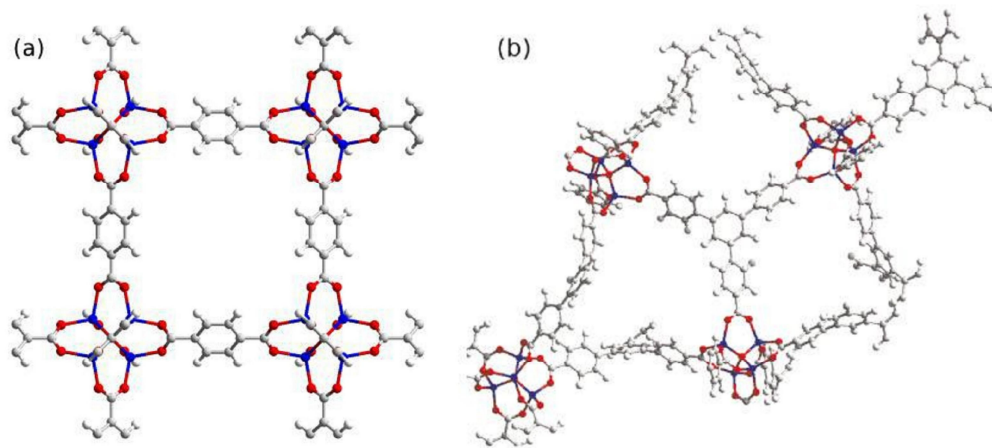
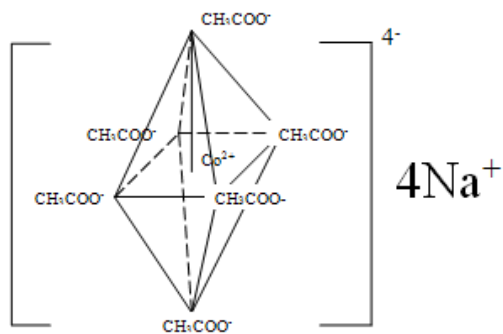
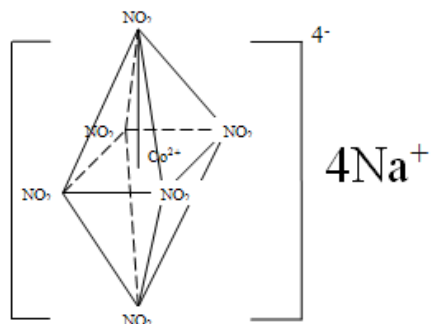


Рис. 8. Структура MOF-5 (424 атома в элементарной ячейке) (a), MOF-177 (808 атомов в элементарной ячейке) (b)¹¹

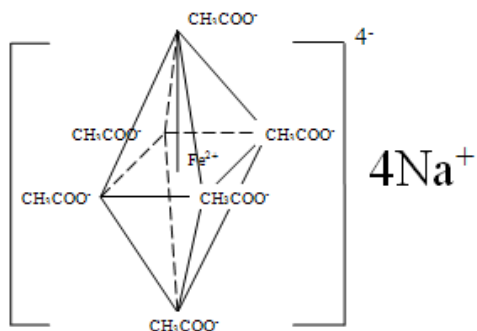
Вспомогательные данные



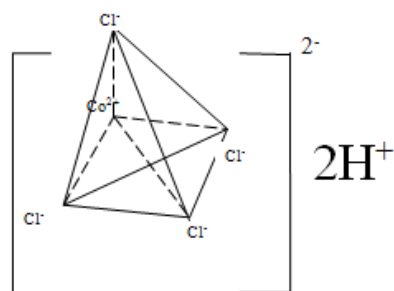
$\text{Na}_4[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ – гексаацетаткобальтат (II) натрия $K_{\text{м.ср.}} = 6 \cdot 10^{-2}$
 sp^3d^2 -гибридизация
 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_6] = 3\text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{3-}$



$\text{Na}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – гексанитритокобальтат (II) натрия $K_{\text{м.ср.}} = 8 \cdot 10^{-2}$
 d^2sp^3 -гибридизация
 $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] = 4\text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$



$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ – гексаацетатферрат (II) натрия $K_{\text{м.ср.}} = 7,8 \cdot 10^{-2}$
 sp^3d^2 -гибридизация
 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6] = 4\text{Na}^+ + [\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{4-}$



$\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ – тетрахлокобальтат (II) водорода $K_{\text{м.ср.}} = 6 \cdot 10^{-1}$
 sp^3 -гибридизация
 $\text{H}_2[\text{CoCl}_4] = 2\text{H}^+ + [\text{CoCl}_4]^{2-}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия: в 3 т. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 1: учебник для студ. высш. уч. заведений. – М.: «Академия», 2007. – 352 с.
2. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. – М.: Мир, 1971. – 220 с.
3. Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. – М.: Мир, 1969. – 159 с.

КОМПЛЕКСНЫЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ

Составитель: Гаджиев О.Б.

Учебно-методическое пособие

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.