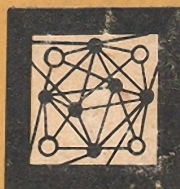


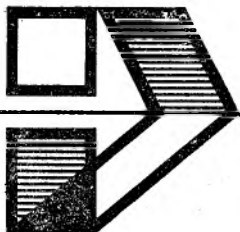
ПРАКТИКУМ



В. В. СКОПЕНКО,
В. В. ГРИГОРЬЕВА

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИКУМ



**В. В. СКОПЕНКО,
В.В. ГРИГОРЬЕВА**

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

*Допущено Министерством
высшего и среднего специального
образования УССР
в качестве учебного пособия
для студентов химических
факультетов университетов*

**КИЕВ
ГОЛОВНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ
«ВИЩА ШКОЛА»
1984**

УДК 541.49 (07)

Координационная химия. Практикум. Скопенко В. В., Григорьева В. В. — К.: Вища шк. Головное изд-во, 1984. — 232 с.

В учебном пособии дана общая характеристика координационных соединений, описаны синтезы некоторых из них, рассмотрены наиболее важные вопросы исследования реакций комплексообразования в растворах, приведены экспериментальные методы определения состава и устойчивости комплексов, а также некоторые физико-химические методы изучения строения координационных соединений.

Предназначено для студентов химических факультетов университетов.

Табл. 37. Ил. 78. Библиогр.: 74 назв.

Рецензенты: доктор химических наук профессор *Б. А. Бовыкин* (Днепропетровский химико-технологический институт), кандидат химических наук доцент *М. С. Новаковский* (Харьковский государственный университет)

Редакция литературы по химии, химической технологии, горному делу и металлургии

Зав. редакцией *Т. С. Антоненко*

Виктор Васильевич Скопенко,
Валентина Владимировна Григорьева

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИКУМ

Редактор *Л. Е. Канивец*
Переплет художника *В. Г. Самсонова*
Художественный редактор *А. Д. Бондаренко*
Технический редактор *А. И. Омоховская*
Корректор *Н. В. Волкова*

Информ. бланк № 5346

Сдано в набор 29.09.83. Подп. и печать 22.10.84. Формат 84 × 108¹/₃₂. Бумага типогр. №3. Лит. гарн. Выс. печать. 12,18 усл. печ. л. 12,44 усл. кр.-отт. 13,63 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз. Изд. № 6364. Зак. № 4-641. Цена 65 к.

Головное издательство издательского объединения «Вища школа», 252054, Киев-54, ул. Гоголевская, 7

Отпечатано с матриц книжной фабрики им. М. В. Фрунзе, 310057, Харьков-57, Донец-Захаржевского, 6/8 в Харьковской городской типографии № 16. Харьков-3, Университетская, 16. Зак. 1643.

С 1802000000—043
М211(04)—84 142—84

© Издательское объединение
«Вища школа», 1984

Координационная химия является важным разделом современной науки. В Киевском, как и во многих других университетах Украины, координационная химия преподается как специальный курс на кафедрах неорганической химии. В последнее время значение этого курса еще более возросло; его читают не только химикам-неорганикам, но и химикам-аналитикам, а также студентам некоторых других специальностей. Наряду с лекционным курсом «Координационная химия» учебным планом предусмотрен также «Практикум по координационной химии».

В предлагаемом пособии рассматриваются наиболее часто применяемые методы определения состава и прочности комплексов в растворах, описывается синтез координационных соединений и их свойства. Дана также общая характеристика координационных соединений (основные положения координационной теории А. Вернера, изомерия, систематика и номенклатура координационных соединений), приведены прописи синтезов некоторых координационных соединений, рассмотрены некоторые важные теоретические вопросы исследования реакций комплексообразования в растворах (ступенчатый характер комплексообразования, некоторые функции, характеризующие процесс комплексообразования в растворах, и т. п.), приводятся наиболее часто используемые экспериментальные методы исследования комплексов в растворах (спектрофотометрический, потенциометрический, растворимости, ионного обмена, экстракционный, кинетический). Рассматривается применение методов электронной и колебательной спектроскопии для изучения способа координации лигандов, окружения центрального атома.

Кратко излагаются теоретические основы каждого метода, приводятся конкретные примеры его практического применения, задачи для самостоятельного решения.

В основу пособия положены задания, которые выполняют студенты кафедры неорганической химии Киевского государственного университета в практикуме по координационной химии.

Раздел 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Химия координационных соединений долгое время рассматривалась как один из разделов неорганической химии. Однако развитие химии вообще, и неорганической в частности, накопление экспериментальных данных, привлечение физических методов исследования к изучению химических соединений, развитие теории химической связи убедительно показали, что химия координационных соединений давно уже вышла за рамки раздела неорганической химии. Достаточно сказать, что подавляющее большинство известных нам неорганических соединений можно отнести к координационным. Более того, теория образования координационных соединений является общей теорией образования химических соединений. Поэтому без понимания основных принципов координационной химии нельзя глубоко понять, осмыслить проблемы не только неорганической, но и аналитической, органической (особенно элементорганической) химии, электрохимии, а также проблемы химического катализа, химической технологии, металлургии.

В настоящее время химия координационных соединений представляет собой самостоятельную область химии, предметом которой являются координационные соединения, а также реакции, в результате которых они образуются. Цель этого раздела химической науки — распознавание и установление закономерностей, лежащих в основе образования координационных соединений, а также факторов, от которых зависят их состав и структура [1—3].

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ТЕОРИИ А. ВЕРНЕРА

Научная теория, объясняющая строение и основные свойства координационных соединений, была изложена в 1893 г. швейцарским химиком Альфредом Вернером.

Главным в теории Вернера является признание центричного строения координационных соединений. Согласно этой теории, все группы, входящие в состав координационного соединения, определенным образом располагаются вокруг металла-комплексобразователя, так называемого *центрального*

атома, или центрального иона. В настоящее время установлено, что в роли центрального атома могут выступать как металлы, так и неметаллы с различными степенями окисления.

Координированные молекулы и ионы называются *лигандами*. Вместе с центральным атомом они образуют внутреннюю координационную сферу. Во внутренней сфере может находиться различное количество лигандов, например: $K [AgI_2]$, $K_2 [PtCl_4]$, $[Co (NH_3)_6][CuCl_5]$, $[Pt (NH_3)_6]Cl_4$, $K_3 [ZrF_7]$, $[Nd (H_2O)_9] (BrO_3)_3$, $[CoEn_2Cl_2]Cl$ (En — этилендиамин). Заряд внутренней сферы определяют как алгебраическую сумму зарядов ее составных частей. При этом степень окисления центрального атома принимают равной его заряду. Для лигандов — нейтральных молекул заряд принимают равным нулю, а для анионных лигандов — такой же заряд, как и у соответствующего аниона в простых солях. Например: $[Co^{II} (H_2O)_6]^{2+}$, $[Co^{III} (NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe^{III} (CN)_6]^{3-}$, $[Cr^{III} (NH_3)_2 (NCS)_4]^-$, $[Pt^{II} (NH_3)_2 Cl_2]^0$, $[Pt^{IV} (NH_3)_3 Cl_3]^+$, $[Mo^{IV} (CN)_8]^{4-}$.

Координационное число (к. ч.) определяется числом атомов, составляющих ближайшее окружение центрального атома. Координационное число, как правило, — величина переменная и зависит от природы центрального атома, лигандов, внешней сферы, температуры и т. д.

Среди координационных соединений наиболее изучены те, в состав которых входит центральный атом с координационными числами от 2 до 9. Наиболее характерные координационные числа и геометрия комплексов приведены в табл. 1.

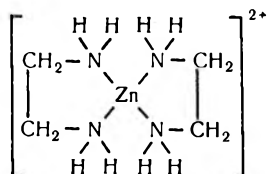
Лиганды и их координационная емкость. Координационные соединения очень распространены и разнообразны. Это вызвано не только тем, что практически все элементы периодической системы Д. И. Менделеева способны выступать в роли центрального атома, но и большим разнообразием неорганических и особенно органических веществ, которые могут играть роль лигандов. Лигандами могут быть нейтральные неорганические молекулы (аммиак, вода, CO, NO), молекулярные азот или кислород, органические молекулы, содержащие донорно-активные атомы азота, фосфора, серы, кислорода, различные кислотные остатки.

Лиганды могут занимать различное количество координационных мест во внутренней сфере комплекса. Число мест, которое занимает координированная группа в координационной сфере, определяет координационную емкость данной группы, или *дентатность*. Иными словами, координационная емкость, или дентатность, определяется числом связей лиганда с центральным атомом.

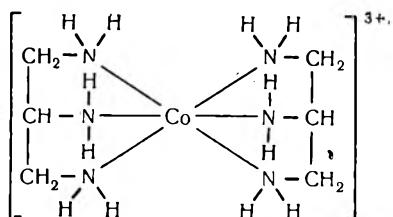
Таблица 1. Наиболее характерные координационные числа и геометрия комплексов

Координационное число	Центральный атом	Геометрия комплекса	Примеры
2	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$	Прямая или изогнутая линия	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$, $\text{K} [\text{AgI}_2]$
3	$\text{Cu}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{C}^{4+}, \text{N}^{5+}$	Плоский треугольник, тригональная пирамида	CO_3^{2-} , NO_3^- , $[(\text{CH}_3)_3\text{S}] [\text{HgI}_3]$
4	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Be}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Au}^{3+}, \text{Pd}^{2+}$	Квадрат, тетраэдр	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{K}_2 [\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $(\text{NH}_4)_2 [\text{Co}(\text{NCS})_4]$
5	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	Тригональная бипирамида, тетрагональная пирамида	$\text{Zn}(\text{Acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{CuCl}_5]$
6	$\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Pt}^{4+}, \text{Ir}^{3+}, \text{V}^{4+}, \text{Rh}^{3+}, \text{Co}^{3+}$	Октаэдр, тетрагональная бипирамида	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_2$, $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{K}_2 [\text{PtCl}_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]$, $[\text{CoEn}_2] \text{Cl}_3$, $\text{K}_3 [\text{VO}(\text{NCS})_5]$
7	Лантаноиды, Zr^{4+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , U^{6+}	Пентагональная бипирамида, «одношапочные» октаэдр или тригональная призма	$(\text{NH}_4)_2 [\text{UO}_2(\text{NCS})_5]$, $\text{K}_3 [\text{ZrF}_7]$
8	Лантаноиды, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mo^{4+} , W^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , U^{4+}	Куб, додекаэдр, квадратная антипризма	$\text{M}_3^I [\text{TaF}_8]$, $[\text{U}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{5-}$, $\text{Zr}(\text{Acac})_4$, $\text{M}_4^I [\text{Mo}(\text{CN})_8]$
9	Лантаноиды	«Трехшапочная» тригональная призма	$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9] (\text{BrO}_3)_3$

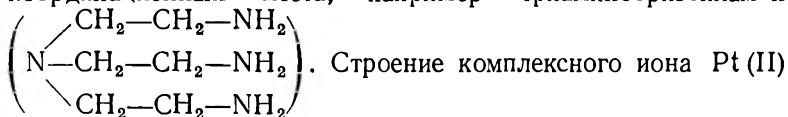
К бидентатным лигандам относятся многовалентные кислотные остатки неорганических и органических кислот (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$), а также такие лиганды, как этилендиамин, 2,2'-дипиридил (Dipy), 1,10-фенантролин (Phen) и др. В последних лигандах связь с центральным атомом осуществляется через атомы азота. Например, строение комплекса $[\text{ZnEn}_2]^{2+}$ можно представить так:



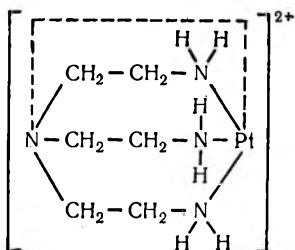
К тридентатным лигандам относится триаминопропан ($\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). Строение комплекса триаминопропана с Co (III) можно представить так:



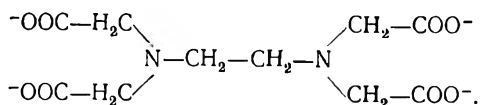
Существуют лиганды, которые могут занимать четыре координационных места, например триаминотриэтиламин



Строение комплексного иона Pt (II) с триаминотриэтиламином можно представить следующим образом:



Полидентатным лигандом является анион этилендиаминтетауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б, комплексон (III), Y^{4-}):



В образовании связи с центральным атомом могут участвовать четыре атома кислорода и два атома азота этого лиганда. Поэтому максимальная координационная емкость его равна шести. Рассматриваемый лиганд может занимать также пять координационных мест, например, в соединении $\text{Na}_3[\text{CoYBr}]$.

Из приведенных примеров видно, что дентатность лиганда определяется прежде всего количеством донорно-активных атомов, содержащихся в его молекуле. При координации полидентатного лиганда, как правило, образуются циклы. Это приводит к упрочнению комплекса (хелатный и микроциклический эффекты). Согласно правилу Л. А. Чугаева, наибольшей устойчивостью обладают пятичленные циклы. Трехчленные циклы весьма неустойчивы, поэтому гидразин, например, практически всегда монодентатен, а из-за сравнительно малой устойчивости четырехчленного кольца, образованного SO_4 -группами, последние часто занимают одно координационное место.

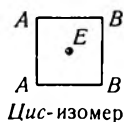
1.2. ИЗОМЕРИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для координационных соединений чрезвычайно характерно явление изомерии. Весьма распространены следующие виды изомерии: геометрическая (*цис-транс*-изомерия), оптическая, сольватная (гидратная), ионизационная, координационная, изомерия связи. Рассмотрим наиболее важные виды изомерии.

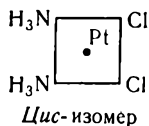
Геометрическая изомерия характерна для плоских квадратных и октаэдрических комплексов. Число геометрических изомеров зависит как от строения координационного соединения, так и от количества неоднородных лигандов во внутренней сфере.

Рассмотрим геометрическую изомерию для плоских координационных соединений с к. ч. 4. Для комплексов типа $[\text{EA}_4]$ (E — центральный атом, A — лиганд), где все четыре лиганда одинаковы, а также для комплексов $[\text{EA}_3\text{B}]$, $[\text{EAB}_3]$ геометрические изомеры отсутствуют. Для состава $[\text{EA}_2\text{B}_2]$

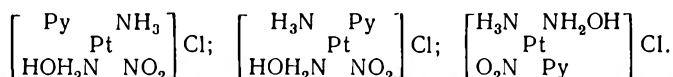
плоская модель требует существования двух изомеров — *цис*- и *транс*-:



Например, координационному соединению $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ отвечают два геометрических изомера — оранжевые игольчатые кристаллы (*цис*-изомер) и желтое мелкокристаллическое вещество (*транс*-изомер):

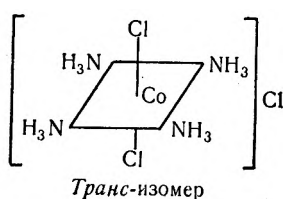
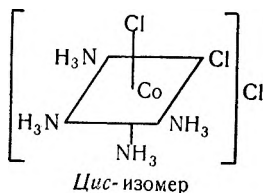


Для соединений типа $[\text{EABCD}]$ возможны уже три геометрических изомера. В 1926 г. И. И. Черняев синтезировал все теоретически возможные изомеры соединений такого типа, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})\text{Py}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$:



Тетраэдрически построенные координационные соединения геометрических изомеров не имеют.

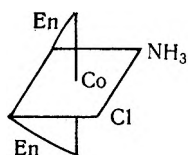
Рассмотрим геометрическую изомерию для октаэдрических координационных соединений. В соединениях типа $[\text{E}_6]$, где все шесть лигандов одинаковы, а также $[\text{E}_5\text{B}]$, $[\text{EAB}_5]$ различное расположение лигандов относительно друг друга невозможно, т. е. геометрические изомеры в таких случаях существовать не могут. Однако, если в октаэдрическом комплексе $[\text{E}_6]$ два лиганда A заменены лигандами B , то возможны два варианта расположения лигандов B относительно друг друга. Поэтому составу $[\text{E}_4\text{A}_2\text{B}_2]$ отвечают два геометрических изомера. Например, для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ геометрические изомеры можно представить так:



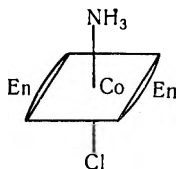
При увеличении количества неодинаковых лигандов во внутренней сфере число геометрических изомеров быстро растет. Например, составу $[EA_3B_2C]$ отвечает три изомера, составу $[EA_2B_2C_2]$ — пять, а $[EABCDFQ]$ — пятнадцать геометрических изомеров.

Геометрические изомеры существенно различаются между собой по физическим и химическим свойствам, а часто и по цвету. Например, *транс*-изомеры состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{A}_2]\text{A}$ имеют зеленую окраску (празеосоли), а *цис*-изомеры — фиолетовую (виолеосоли). Как правило, растворимость в воде *цис*-изомеров выше, чем *транс*-изомеров. Так, например, при комнатной температуре 1 мас. ч. *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ растворяется приблизительно в 4 мас. ч. воды, тогда как для растворения 1 мас. ч. *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ при тех же условиях нужно 25 мас. ч. воды. Растворимость *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ составляет приблизительно 10 %, тогда как растворимость его *транс*-изомера — только 0,1 %.

Оптическая изомерия. Впервые оптическую изомерию координационных соединений обнаружил А. Вернер при исследовании соединений типа $[\text{CoEn}_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$ в 1911 г. Такому составу должны отвечать два геометрических изомера, например:

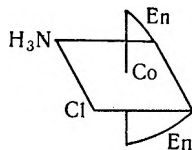
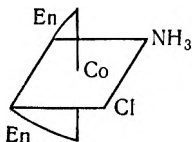


Цис-изомер



Транс-изомер

Транс-изомер имеет плоскость симметрии, проходящую через вершины октаэдра, занятые аммиаком и хлором. Поэтому он не обладает оптической изомерией. *Цис*-изомер плоскости симметрии не имеет, поэтому может существовать в виде двух оптических изомеров:



При изучении оптических свойств координационных соединений было установлено, что, если в роли лиганда выступают

оптически активные молекулы, то не только *цис*-, но и *транс*-комплексы могут быть оптически активными.

Теоретически можно предсказать, что среди комплексных соединений с к. ч. 6 оптические изомеры могут быть также в соединениях типа $[EA_2BCDF]$, $[EA_3BCD]$ и $[EABCDFQ]$. Соединения последнего типа, как уже отмечалось, могут существовать в виде 15 геометрических изомеров. Поскольку каждый из них, в свою очередь, может иметь два оптических антипода, то число возможных изомеров увеличивается до 30.

Как правило, при синтезе оптически активных соединений образуется их смесь. Для разделения оптических изомеров предложено три способа: механический, биохимический и химический. Если оптические изомеры образуют кристаллы различной формы, то их можно разделить механически. Метод биохимического разделения основан на том, что некоторые микроорганизмы разрушают один из оптических изомеров, оставляя нетронутым другой. Наибольшее практическое значение имеет химический метод разделения оптических изомеров. Он заключается в том, что к смеси оптических изомеров добавляют какое-либо активное вещество, способное реагировать с двумя изомерами с образованием продуктов, резко отличающихся друг от друга по своим свойствам.

Для сравнения оптической активности комплексов введены понятия *удельной вращательной способности* (α) и *молекулярной вращательной способности* (φ). Эти величины рассчитывают по формулам:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{lC}; \quad (1)$$

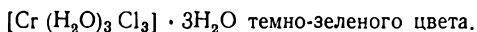
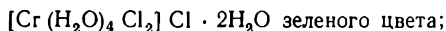
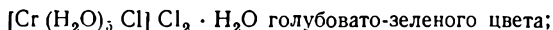
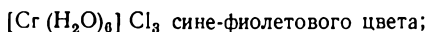
$$[\varphi] = \frac{M}{100} [\alpha]. \quad (2)$$

где α — угол вращения плоскости поляризации, определяемый экспериментально; l — толщина слоя раствора, дм; C — концентрация вещества, граммы на 100 г растворителя; M — молекулярная масса.

Для получения сравнимых результатов $[\alpha]$ и $[\varphi]$ определяют, используя, например, D -линии желтого света натриевой лампы ($\lambda = 589$ нм). В этом случае их обозначают $[\alpha]_D$ и $[\varphi]_D$.

Вращательная способность оптически активных комплексов определяется рядом факторов: природой центрального атома и координированных групп, взаимным расположением групп во внутренней сфере, количеством находящихся в комплексе оптически активных молекул донора, длиной волны поляризованного света.

Сольватная изомерия обусловлена различным распределением молекул растворителя между внутренней и внешней сферами координационного соединения. Для кристаллогидратов такую изомерию называют *гидратной*. Гидратная изомерия, например, присуща кристаллогидрату хлорида хрома (III), химическому составу которого $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствуют четыре изомера:

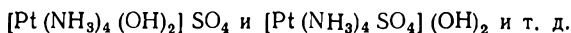
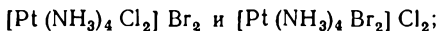
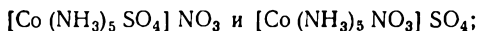
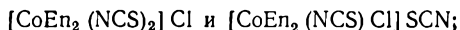


Гидратными изомерами являются $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{Br}_2] \text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Br}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{NO}_3] (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}] (\text{NO}_3)_3$. Примером сольватной изомерии являются такие соединения Pt (IV), как $[\text{PtPy}_4 \text{Cl}_2] \text{Cl}_2$ и $[\text{PtPy}_2 \text{Cl}_4] \cdot 2\text{Py}$, $[\text{PtEnPy}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl}_2$ и $[\text{PtEnCl}_4] \cdot 2\text{Py}$. О строении сольватных изомеров судят на основании изучения их химических и физико-химических свойств, а также по методам их получения.

Ионизационная изомерия обусловлена различным распределением кислотных остатков между внутренней и внешней сферами при одном и том же эмпирическом составе координационного соединения. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Br}] \text{SO}_4$ — красно-фиолетовые кристаллы, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{SO}_4] \text{Br}$ — красные кристаллы.

Из раствора красно-фиолетового изомера осадить бром нитратом серебра не удастся; ионы же SO_4^{2-} полностью осаждаются хлоридом бария. Из раствора красного изомера AgNO_3 осаждаст весь содержащийся в соединении бром, а осадить ионы SO_4^{2-} хлоридом бария не удастся.

Ионизационной изомерией обладают также следующие соединения:



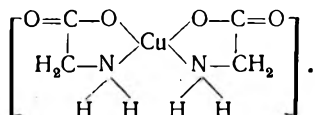
Изомерия связи может проявляться тогда, когда лиганды содержат два и больше различных донорно-активных атома. Например, в солях состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ONO}] \text{X}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2] \text{X}_2$ группа NO_2 связана с Co (III) соответственно через атомы кислорода или азота.

1.3. СИСТЕМАТИКА И НОМЕНКЛАТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Систематика координационных соединений. Существует два принципа классификации координационных соединений. По первому координационные соединения объединяют в различные группы в зависимости от природы лигандов. Например:

1. **Аминосоединения** — продукты взаимодействия солей металлов с азотсодержащими реагентами. К этой группе относятся соединения, в которых лигандами являются аммиак, органические амины (этилендиамин, алкиламины, пиридин, фенантролин и др.).

2. **Внутрикомплексные соли.** К этой группе относятся циклические координационные соединения, образованные ионом металла и полидентатными лигандами с кислотнo-основными свойствами. Например, аминокусусная кислота образует с медью соединение



3. **Координационные соединения со связью металл — кислород.** К этой группе относятся продукты взаимодействия солей металлов с водой (кристаллогидраты), спиртами, альдегидами, кетонами и эфирами (эфираты), кислородсодержащими кислотами (ацидокомплексы) и т. д.

Такая классификация координационных соединений имеет ряд недостатков. Во-первых, она не может быть распространена на все известные соединения; во-вторых, соединения, очень сходные по своей природе, часто относят к разным группам.

Современная классификация координационных соединений основывается на учете природы центрального атома и характера его связи с лигандами. По этой классификации координационные соединения делятся на такие основные группы:

1. **Одноядерные соединения с положительной степенью окисления центрального атома.** Например, $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Иногда из этой группы выделяют подгруппы: а) соединения аминного типа (соединения с NH_3 , Py , Dipy); б) ацидосоединения (содержащие только координированные кислотные остатки); в) соединения, содер-

жащие во внутренней сфере одновременно различные лиганды.

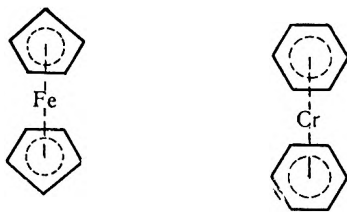
2. Дву- и многоядерные соединения с положительной степенью окисления центрального атома (например, гетеро- и изопо-кислоты и их соли).

3. Циклические соединения. Образование этих соединений связано с возникновением циклов. По способу образования и свойствам эта большая группа делится на две подгруппы. К первой подгруппе относятся хелатные соединения, или *хелаты*. Например, $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$, $[\text{PtPhen}_2]\text{Cl}_2$; ко второй — внутрикомплексные соединения $\text{Zn}(\text{Acac})_2$, BaY^{2-} , $\text{La}(\text{Ox})_3$, где Acac — ацетилацетон, Y — этилендиаминтетраацетат-ион, Ox — остаток 8-оксихинолина).

4. Соединения с отрицательной степенью окисления центрального атома. Например, $\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)_4]$, $\text{Li}[\text{Ti}(\text{Dipy})_3]$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[\text{Ag}_3\text{I}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ag}_2\text{Cl}]\text{NO}_3$.

5. Координационные соединения с нулевой степенью окисления центрального атома. Например, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, $[\text{Ti}(\text{Dipy})_3]$ и др.

6. Сэндвичевые соединения. Центральные атомы в таких соединениях размещены между плоскостями двух лигандов. Примером таких соединений может служить дибензолхром $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, бис(циклопентадиенил)железо $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$:



7. Кластерные соединения содержат в координационной сфере несколько атомов металла, непосредственно связанных друг с другом, например, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$, $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2$.

Современная классификация координационных соединений также несовершенна. Иногда бывает трудно отнести соединение к одной определенной группе. Так, например, соединение $[\text{Ti}(\text{Dipy})_3]$ можно отнести к группе координационных соединений с нулевой степенью окисления центрального атома и к группе циклических соединений.

В химической литературе встречаются обе классификации координационных соединений, и поскольку они обе имеют недостатки, то как бы дополняют друг друга.

Номенклатура координационных соединений. В 1960 г. номенклатурной комиссией Международного союза теоретической и прикладной химии предложена новая номенклатура для координационных соединений, в основу которой положена рациональная номенклатура, разработанная основоположником координационной теории А. Вернером.

Основные принципы международной номенклатуры сводятся к следующему. При образовании названия координационного соединения сначала называют координационную сферу, а затем — внешнесферные ионы. Во внутренней сфере координационного соединения сначала называют лиганды — кислотные остатки, затем нейтральные молекулы и центральный атом. Лиганды — анионы сохраняют свое обычное латинское название с добавлением окончания *о*. Например, F^- — *фторо*, Cl^- — *хлоро*, Br^- — *бромо*, CN^- — *циано*, SO_4^{2-} — *сульфато*. К этой группе относятся также ион OH^- с названием *гидроксо*, отрицательно заряженный ион H^- — *гидридо*, отрицательно двухвалентный ион кислорода O^{2-} — *оксо*, отрицательно двухвалентный ион серы S^{2-} — *тио*.

После названия координированных кислотных остатков следуют названия входящих в состав комплекса нейтральных молекул. Лиганды — нейтральные молекулы сохраняют свои названия: метиламин, этиламин, гидразин, пиридин и др., аммиак обозначают термином *аммин*, а комплексно связанную воду — *аква*.

При наличии в комплексе нескольких одинаковых простых лигандов независимо от того, являются они кислотными остатками или нейтральными молекулами, их количество обозначается приставками: *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-*, *гекса-*, *гепта-*, *окта-*. Если указанные приставки содержатся в названиях лигандов, их количество передают приставками *бис-*, *трис-*, *тетракис-* и т. д.

Если в состав комплексного иона входит несколько анионов, то их рекомендуется называть в такой последовательности: O^{2-} , OH^- , простые анионы (содержащие только один ион), многоатомные неорганические анионы, органические анионы в алфавитном порядке.

При названии нейтральных лигандов рекомендуется соблюдать следующую последовательность: H_2O , NH_3 , неорганические лиганды (производные от B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F), органические лиганды в алфавитном порядке.

Если одна группа связана с двумя атомами металла (мостиковая группа), то перед ее названием ставят греческую букву μ . Геометрические изомеры называют, прибавляя к их названиям приставку *цис*- или *транс*-.

После нейтральных молекул следует наименование центрального атома. Центральный атом сохраняет свое название, а степень окисления обозначается римской цифрой в скобках после его названия. При образовании названий координационных соединений неэлектролитов степень окисления центрального атома не указывают.

Изображая координационную сферу, в квадратных скобках сначала указывают центральный атом, затем лиганды — нейтральные молекулы и неионогенно связанные лиганды.

Название электронейтрального и со сложным катионом координационного соединения пишется, как правило, одним словом, а со сложным анионом — двумя. При этом название аниона ставят в именительном падеже, катиона — в родительном. Названия анионных комплексов пишут с окончанием *-ат*.

Примеры образования названий координационных соединений:

$K_4 [Fe (CN)_6]$ — гексацианоферрат (II) калия;

$K_3 [Fe (CN)_6]$ — гексацианоферрат (III) калия;

$[Co (NH_3)_6] Cl_3$ — гексаамминкобальта (III) хлорид;

$[PtEn_3] (NO_3)_4$ — *трис* (этилендиамин) платины (IV) нитрат;

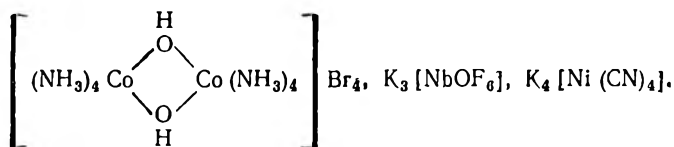
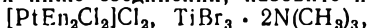
$[Co (NH_3)_3 (NO_2)_3]$ — тринитротриамминкобальт;

цис- $[Co (NH_3)_4 Cl_2] Cl$ — *цис*-дихлоротетраамминкобальта (III) хлорид.

Задача 1. Сколько геометрических изомеров имеет соединение состава $[Pt (NH_3)_2 (H_2O)_2 NO_2 Cl]$? Покажите их строение.

Задача 2. Назовите все возможные соединения состава $[Pd \{P(C_6H_5)_3\}_2 (NCS)_2]$. Сколько может быть соединений такого типа?

Задача 3. Покажите возможное строение каждого из приведенных ниже соединений; назовите их:



Задача 4. Раствор, содержащий 0,319 г $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, пропустили через катионит в H-форме. На нейтрализацию выделившейся кислоты потребовалось 28,5 мл 0,125 н. раствора NaOH. Какой изомер соли хрома (III) был взят для исследования?

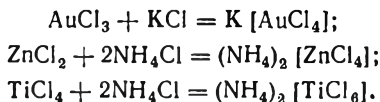
Раздел 2. СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Координационные соединения можно получить выделением их из растворов, а также используя реакции в твердой и газообразной фазах. Для синтеза координационных соединений, неустойчивых в водном растворе, применяют неводные растворители: ацетон, диметилформамид, тетрагидрофуран, ацетонитрил, диметилсульфоксид, спирты, жидкий аммиак и др. Очень часто используют смеси растворителей (водно-ацетоновые, водно-спиртовые и др.); из ацетоновых и спиртовых растворов координационные соединения часто осаждают бензолом, диоксаном и другими растворителями.

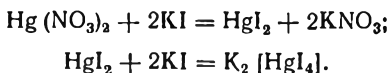
Разнообразные методы получения координационных соединений из растворов можно свести к реакциям присоединения, обмена, замещения, окисления — восстановления.

Реакции присоединения. С помощью этих реакций получают координационные соединения кислотного типа, например:

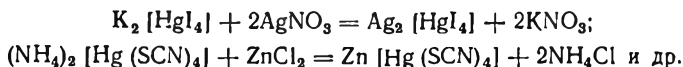


Реакции присоединения используют также для получения некоторых аммиакатов. Так, например, для получения аммиаката Cr (III) безводный CrCl_3 растворяют в жидком аммиаке, после удаления избытка растворителя выделяется соединение $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; при растворении CrCl_3 в эфирном растворе этилендиамина образуется $[\text{CrEn}_3]\text{Cl}_3$.

Реакции обмена. Очень часто реакциям присоединения предшествуют реакции двойного обмена, например:

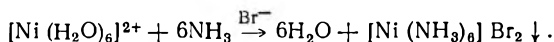


К реакциям двойного обмена относятся также следующие:

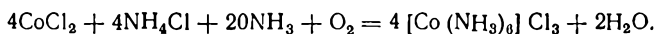


Реакции замещения сводятся к вытеснению молекул растворителя или других ионов и молекул из внутренней сферы комплекса. Так, например, при действии аммиака на концент-

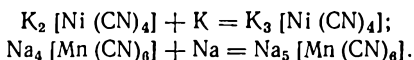
рированный водный раствор бромида никеля легко образуется соединение $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$:



Реакции окисления — восстановления наиболее широко применяются для получения координационных соединений $\text{Co}(\text{III})$. При этом исходными соединениями являются соли $\text{Co}(\text{II})$, а окислителем служит кислород воздуха:



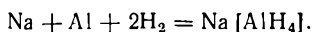
Для получения координационных соединений с необычными степенями окисления центрального атома в качестве восстановителя используют щелочные металлы. Эти реакции очень часто проводят в неводных растворителях, например, в жидком аммиаке или тетрагидрофуране:



Окислительно-восстановительные реакции используются для получения координационных соединений в расплавах. Так, например, в присутствии AlCl_3 хлорид висмута можно восстановить металлическим висмутом до $\text{Bi}(\text{I})$:



В тетрагидрофуране при температуре 150°C и давлении 15 МПа можно осуществить реакцию

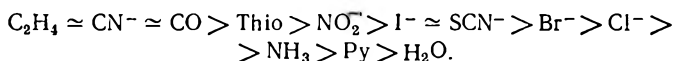


Координационные соединения можно получать с помощью реакций в газовой фазе. Так, если пропускать газообразный FeCl_3 над KCl , в разреженной атмосфере можно обнаружить молекулы $[\text{KFeCl}_4]$. Координационные соединения в газообразной фазе обнаружены для бериллия — LiBeF_3 , Na_2BeF_4 , CsBeF_3 , алюминия — NaAlF_4 , Li_2AlF_5 , MnAl_2Cl_8 , $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Cl}_{10}$, BeAlCl_5 и других металлов.

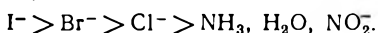
2.2. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ КООРДИНИРОВАННЫХ ГРУПП. ПРАВИЛО ЧЕРНЯЕВА

Основная закономерность, которой подчиняется реакционная способность координационных соединений, была установлена И. И. Черняевым в 1926 г. и известна как правило *транс*-влияния, или правило Черняева. Оно заключается в том, что лиганды, находящиеся в *транс*-положении, сильнее

влияют друг на друга, чем лиганды, занимающие *цис*-положение. Это взаимное влияние приводит к ослаблению или к упрочнению связи лигандов, занимающих *транс*-положение, с центральным атомом. Так, по способности проявлять *транс*-влияние в соединениях Pt(II) лиганды размещаются в ряд:

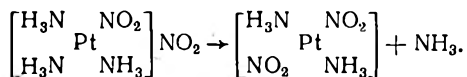


Каждый член этого ряда, находящийся левее, обладает большим *транс*-влиянием, чем размещенный правее. Из приведенного ряда видно, что кислотные остатки (ацидолиганды), за некоторым исключением, имеют большее *транс*-влияние, чем нейтральные молекулы. Однако этот ряд не является абсолютным. Например, если в соединениях Pt(II) NO_2^- -группа характеризуется значительным *транс*-влиянием, то в соединениях Pt(IV) оно незначительно. Поэтому ряд *транс*-влияния для соединений Pt(IV) выглядит несколько иначе:



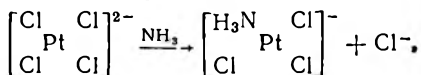
Изменение *транс*-влияния некоторых групп можно объяснить тем, что положение каждой группы в координационной сфере обусловлено не только его природой, но и свойствами центрального атома, геометрией комплекса и др.

Рассмотрим пример, который иллюстрирует правило *транс*-влияния Черняева. Еще Л. А. Чугаевым было доказано, что при нагревании соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$ всегда образуется *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$:

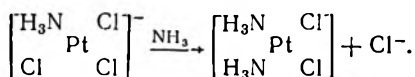


В исходном соединении молекула аммиака находится в *транс*-положении по отношению к лиганду NO_2^- . Группа NO_2^- характеризуется большим *транс*-влиянием, и под ее воздействием связь этой молекулы аммиака с центральным атомом ослабевает. Поэтому при нагревании место этой молекулы аммиака занимает внешнесферная группа NO_2^- и образуется *транс*-изомер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$.

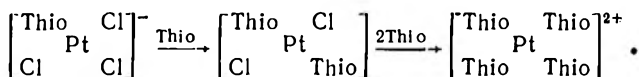
С помощью правила *транс*-влияния можно объяснить эмпирическое правило Пейроне. Если действовать, например, на соль $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ аммиаком, то в первый момент образуется комплекс, содержащий три иона Cl^- :



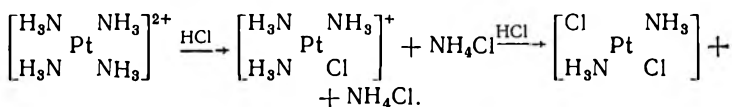
Поскольку аммиак характеризуется меньшим *транс*-влиянием, чем хлорид-ион, то из трех ионов хлора, входящих во внутреннюю сферу, более прочно связан с центральным атомом тот, который размещен напротив молекулы аммиака. Поэтому при дальнейшем действии аммиака на комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]^-$ аммиаком замещается какой-либо из двух хлорид-ионов, которые расположены в *цис*-положении по отношению к первой молекуле аммиака. При этом образуется *цис*-изомер:



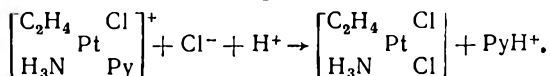
При действии тиомочевина на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ сначала образуется соединение с одной молекулой тиомочевина. Поскольку Thio характеризуется большим *транс*-влиянием, чем хлорид-ион, вторая молекула Thio замещает хлорид-ион, находящийся в *транс*-положении по отношению к ней. В соединении $[\text{Pt}(\text{Thio})_2\text{Cl}_2]$ оба хлорид-иона подвижны, поскольку они находятся в *транс*-положении относительно друг друга. Поэтому образовавшееся соединение взаимодействует с двумя молекулами тиомочевина с образованием координационного соединения $[\text{Pt}(\text{Thio})_4]\text{Cl}_2$:



С точки зрения правила Черняева, эмпирическое правило Иергенсена можно объяснить следующим образом. При действии избытка соляной кислоты на комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ одна молекула аммиака замещается на хлорид-ион:

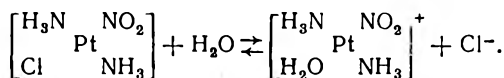


Поскольку *транс*-влияние хлорид-иона больше, чем у молекулы аммиака, при дальнейшем действии соляной кислоты молекула аммиака, занимающая *транс*-положение по отношению к хлорид-иону, замещается на хлорид-ион с образованием *транс*-изомера. Если во внутренней сфере комплекса находится лиганд с большим *транс*-влиянием, то реакции замещения могут протекать вопреки правилу Иергенсена, т. е. могут образовывать *цис*-изомеры, например:



Транс-влияние этилена настолько сильное, что хлорид-ионом замещается не аммиак, а пиридин.

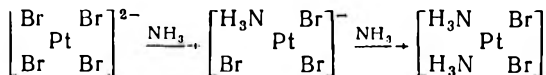
Транс-влиянием можно объяснить и различное поведение геометрических изомеров в водном растворе. Например, *транс*-изомер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}]$ является неэлектролитом. Однако свежеприготовленный раствор его имеет значительную электрическую проводимость, которая объясняется процессом акватации, т. е. замещением внутрисферных ионов молекулами воды вследствие *транс*-влияния ионов NO_2^- :



В *цис*-изомере этого же соединения взаимное влияние акцидолигандов значительно меньше, поэтому акцидогруппы практически не вытесняются из внутренней сферы.

Правило *транс*-влияния Черняева сыграло значительную роль при синтезе геометрических изомеров. Только благодаря ему можно было предвидеть пути синтеза изомеров, содержащих во внутренней сфере различные лиганды. Правило *транс*-влияния может быть использовано для получения соединений не только Pt(II), но и Pt(IV), Ir(III), Co(III), Pd(II), Rh(III) и других металлов.

А. А. Гринберг и Ю. Н. Кукушкин обнаружили также наличие *цис*-влияния лигандов во внутренней сфере координационного соединения. Ими было установлено, что при 15 °C константа скорости внедрения аммиака в $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Br}_3)]^-$ в 6 раз больше, чем в $[\text{PtBr}_4]^{2-}$. В этом случае под влиянием находящейся в *цис*-положении молекулы аммиака возрастает реакционная способность бромид-иона, занимающего *цис*-положение относительно молекулы NH_3 :



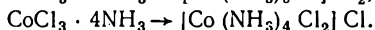
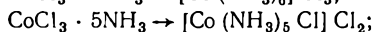
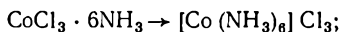
2.3. ПРОСТЕЙШИЕ СПОСОБЫ УСТАНОВЛЕНИЯ ФОРМУЛЫ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ

Для установления состава координационного соединения, изучения его свойств используют химические, физико-химические и физические методы исследования.

Изучение координационного соединения в твердом состоянии, как правило, начинается с химического анализа и установления общей формулы. С этой целью проводят количественный анализ на металл, кислотные остатки, аммин и другие состав-

ные части. Затем определяют координационную сферу и внешнесферные ионы.

Рассмотрим ход исследования соединений $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ и $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. Для того чтобы определить состав внутренней и внешней сфер, приготовим растворы этих солей в воде. Реакция на лакмус во всех случаях нейтральна. Это говорит о том, что свободного аммиака в растворе нет; он входит во внутреннюю сферу. Качественные реакции на ионы кобальта показывают, что он также входит во внутреннюю сферу соединения. Теперь подействуем на растворы этих солей нитратом серебра и определим, сколько хлорид-ионов осаждается в виде хлорида серебра. Опыты показывают, что из свежеприготовленных растворов соли $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ мгновенно осаждаются в виде AgCl все три хлорид-иона; из растворов солей $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ и $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ в тех же условиях сразу осаждаются соответственно два и один хлорид-ион. На этом основании можно сделать вывод, что в изучаемых координационных соединениях содержится неодинаковое количество внешнесферных хлорид-ионов:



Для подтверждения полученных результатов количественного и качественного анализов можно использовать метод электрической проводимости. Этот метод исследования координационных соединений был введен А. Вернером, А. Миолатти и В. А. Кистяковским.

Установлено, что при температуре 25°C и $0,001\text{ M}$ концентрации водного раствора простые двухионные электролиты имеют молекулярную электропроводимость μ , близкую к $100\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, трехионные — $250\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, четырехионные $400\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, пятиионные — $500\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Измерив электропроводимость водного раствора координационного соединения, можно установить, на сколько ионов распадается данное соединение. В частности, установлено, что молекулярная электропроводимость соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ равна $426\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2$ — $\sim 250\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2] \text{Cl}$ — $\sim 100\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Следовательно, формулы соединений, приведенные на основании данных анализа, подтверждены данными по изучению электропроводимости. В табл. 2 даны примеры значений μ в зависимости от ионного распада координационного соединения.

Следует отметить, что на величину молекулярной электропроводимости влияют величина и знак заряда комплекса, при-

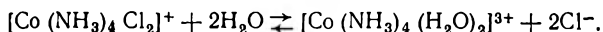
Таблица 2. Значения молекулярной электропроводности 0,01 М водных растворов некоторых координационных соединений

Соединение	μ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	Соединение	μ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$	115,8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$	393
$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	106,8	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	435
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$	98,4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	404
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	229,0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	523
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	251,0	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	558
$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	268,0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	0

рода внешней сферы. Поэтому на практике наблюдаются отклонения значений молекулярной электропроводности от приведенных выше. Кроме того, при измерении электропроводности необходимо использовать свежеприготовленные растворы, поскольку со временем, вследствие реакций аквазации, электропроводность может возрастать. Например, электропроводность раствора соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ ($C = 10^{-3}\text{M}$) во времени t изменяется следующим образом:

t , мин	0	1	10	15	30	180
μ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	121	126	231	275	338	390

Приведенные данные показывают, что сначала соль распадается в растворе на два иона ($\mu = 121 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$), но со временем электропроводность раствора возрастает, достигая через 180 мин значения, характерного для соединений, распадающихся на четыре иона. Такой эффект является следствием протекающей реакции аквазации:



Следовательно, метод электропроводности можно использовать для изучения координационных соединений, имеющих прочную внутреннюю сферу.

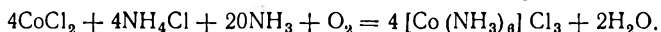
Поскольку прочность внутренней сферы координационного соединения в неводных средах, как правило, значительно выше, чем в воде, метод электропроводности можно с успехом применять, используя неводные растворители. Разумеется, в этом случае необходимо установить зависимость молекулярной электропроводности от характера диссоциации веществ в данном неводном растворителе. Поэтому измерению электропроводности координационного соединения должны предшествовать опыты по определению электропроводности сильных электролитов, например LiClO_4 , NaClO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и т. д. Для этих целей следует выбирать неводные раствори-

тели, обладающие слабой сольватирующей способностью (хлороформ, нитрометан, диоксан, нитробензол, тетрагидрофуран). К сожалению, широкому применению этих неводных растворителей препятствует плохая растворимость в них большинства координационных соединений.

2.4. СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

2.4.1. Координационные соединения металлов семейства железа

Гексаамминкобальта (III) хлорид $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ [4] получают окислением хлорида кобальта (II) кислородом воздуха в присутствии солей аммония и аммиака по уравнению

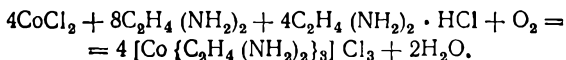


Для синтеза 24 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 20 мл воды, добавляют 16 г NH_4Cl и взбалтывают почти до полного растворения солей. К смеси добавляют 0,4 г активированного угля (в качестве катализатора) и 50 мл 25 %-го раствора аммиака. Затем для окисления соли кобальта (II) через смесь продувают воздух до тех пор, пока красная окраска раствора не перейдет в желто-бурю. Экспериментально установлено, что воздух следует продувать в течение 5—6 ч и не слишком сильно. Выпавший осадок соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ вместе с активированным углем отфильтровывают на воронке Бюхнера, затем на фильтре растворяют нагретым 1—2 %-м раствором HCl . Чистый препарат осаждают, добавляя к фильтрату 40 мл концентрированной HCl , и медленно охлаждают смесь до 0°C . Отфильтровав осадок, его промывают сначала 60 %-м, затем 95 %-м спиртом и высушивают при $80\text{—}100^\circ\text{C}$. Выход составляет 80 — 85 %.

В качестве окислителя соли кобальта (II) можно применять не только кислород воздуха, но и пероксид водорода, что ускоряет процесс.

С в о й с т в а: винно-красные или буро-оранжевые кристаллы (в зависимости от размеров кристаллов). Растворимость в воде: 0,152 (0°C); 0,26 (20°C); 0,42 ($46,6^\circ\text{C}$) моль/л. При кипячении с водой соединение разлагается.

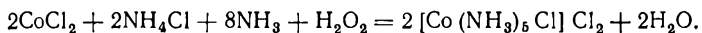
Трис (этилендиамин) кобальта (III) хлорид $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$ [4] получают окислением кобальта (II) кислородом воздуха в присутствии этилендиамина:



В 75 мл воды растворяют 24 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, добавляют 61 г 30 %-го раствора этилендиамина, частично нейтрализованного 17 мл 6 н. раствора HCl . Через раствор продувают воздух в течение 4—5 ч. Затем раствор упаривают до объема 15—20 мл, добавляют 15 мл концентрированной HCl и 30 мл этилового спирта. После охлаждения кристаллы отфильтровывают, промывают спиртом, эфиром и высушивают в сушильном шкафу. Выход — 31 г (89 %).

С в о й с т в а: кристаллы оранжево-желтого цвета, растворимые в воде, не растворимые в органических растворителях. Соль устойчива при нагревании до 200 °С.

Хлоропентаамминкобальта (III) хлорид $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [5] получают окислением соли кобальта (II) кислородом воздуха или пероксидом водорода в присутствии хлорида аммония и аммиака:



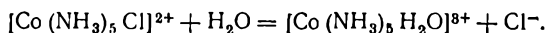
К раствору смеси 50 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 100 г NH_4Cl в 300 мл концентрированного раствора аммиака сразу добавляют 25 мл, а затем порциями по 2—3 мл еще 50 мл 30 %-го раствора пероксида водорода. После окончания окисления раствор нейтрализуют концентрированной HCl , добавляют еще 50 мл кислоты, нагревают раствор до кипения и оставляют на холоду. Выпавший осадок отфильтровывают, а затем растворяют в нагретом 2 %-м растворе аммиака. Горячий раствор фильтруют, затем подкисляют HCl и кипятят. После охлаждения раствора осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом и высушивают. В соли содержится примесь $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Для получения чистой соли 20 г $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют на холоду в 150 мл 2 %-го раствора аммиака, отфильтровывают от нерастворившейся соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и осаждают соль на холоду разбавленной HCl . Осадок отфильтровывают, последовательно промывают спиртом, абсолютным спиртом, эфиром и высушивают на воздухе.

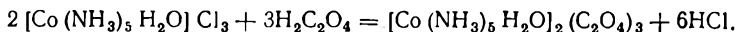
С в о й с т в а: рубиново-красные кристаллы. Растворимость в воде: 0,0089 (0 °С); 0,0225 (25 °С); 0,040 (50 °С) моль/л. При кипячении нейтрального водного раствора соль разлагается.

Аквапентаамминкобальта (III) оксалат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [6]. В коническую колбу помещают 10 г тонкоизмельченной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, растворяют при перемешивании и нагревании (на водяной бане) в 75 мл воды, добавляя при этом 50 мл 10 %-го водного раствора ам-

миака. Хлоропентаамминкобальта (III) при растворении в слабощелочном растворе превращается в аквапентааммин.



Раствор отфильтровывают и нейтрализуют (как можно точнее) щавелевой кислотой. При этом из раствора выпадает осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образовавшийся в результате обменной реакции:



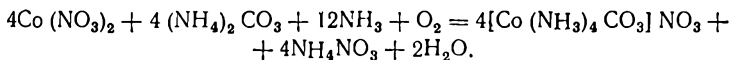
Полученный раствор отстаивают, затем фильтруют. Сначала осадок отмывают водой от ионов хлора, затем спиртом. Выход продукта почти количественный. Для очистки 20 г сырой соли растворяют на холоду в 150 мл 2 %-го водного раствора аммиака, раствор отфильтровывают и нейтрализуют щавелевой кислотой. Выпавший осадок промывают водой, спиртом и высушивают на воздухе.

С в о й с т в а: кирпично-красные кристаллы; растворимость в воде (17,5 °C) — 0,0019 моль/л.

Аквапентаамминкобальта (III) хлорид $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ [7]. В 30 мл воды и 50 мл 1 н. раствора HCl растворяют 10 г соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Затем для осаждения синтезируемой соли к охлажденному льдом раствору приливают 100 мл концентрированной HCl, осадок отсасывают, промывают разбавленной HCl, затем спиртом и высушивают на воздухе. Выход ~ 7,6 г.

С в о й с т в а: вещество кирпично-красного цвета, растворимое в воде.

Карбонатотетраамминкобальта (III) нитрат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7]. В разбавленной HNO_3 растворяют 20 г безводного карбоната кобальта. Для этого кислоту небольшими порциями, помешивая стеклянной палочкой, приливают к карбонату до прекращения выделения CO_2 . Можно исходить непосредственно из концентрированного раствора сульфата кобальта, приготовленного из 45 г его гептагидрата $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В 500 мл воды растворяют 100 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 250 г концентрированного водного раствора аммиака. Растворы сливают и через смесь пропускают сильный ток воздуха в течение 3 ч:



При этом фиолетовая окраска раствора переходит в красную. Затем раствор упаривают в фарфоровой чашке до объема 300 мл, прибавляя время от времени небольшими порциями

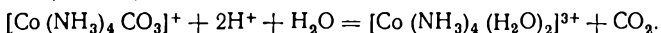
твердую соль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Горячий раствор в случае необходимости отфильтровывают от возможного осадка и еще упаривают до объема 200 мл. Выпавшие при охлаждении раствора кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством смеси спирта с водой (1 : 1), затем чистым спиртом и высушивают. Выход — около 20 г.

Из маточного раствора можно выделить дополнительное количество продукта. Для этого раствор кипятят в фарфоровой чашке, добавляя время от времени твердую соль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, затем охлаждают. Выпавший в осадок продукт содержит некоторое количество соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{NO}_3$. Для очистки соль растворяют в 15-кратном по массе количестве воды, отфильтровывают от $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{NO}_3$ и осаждают 95 %-м спиртом (2—3 объема на 1 объем раствора). Выпавшую соль отфильтровывают, промывают спиртом и непродолжительное время сушат на воздухе.

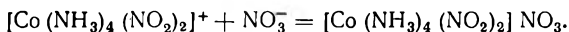
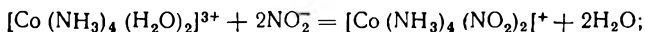
С в о й с т в а: карминово-красные кристаллы; в сухом воздухе выветриваются, а во влажном снова присоединяют воду.

Динитротетраамминкобальта (III) нитрат

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$. Для получения *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ [7] 10 г соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ растворяют на холоду в 100 мл HNO_3 ($d=1,035$). При этом появляется кроваво-красная окраска, обусловленная образованием комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$:



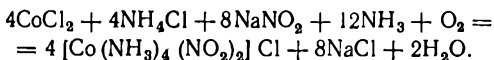
К полученному раствору понемногу прибавляют 20 г NaNO_2 , смесь нагревают на водяной бане до появления интенсивной буро-желтой окраски:



После охлаждения раствора к нему небольшими порциями при взбалтывании прибавляют 130 мл разбавленной HNO_3 ($d=1,035$). При этом выделяется соль грязно-желтого цвета, кристаллизующаяся в виде игл. Через 1—1,5 ч соль отфильтровывают, осадок промывают небольшим количеством разбавленной HNO_3 , а затем 95 %-м спиртом (для удаления присоединившейся азотной кислоты) до нейтральной реакции. Выход — 9 — 9,5 г. Соль можно перекристаллизовать из горячего водного раствора, слегка подкисленного уксусной кислотой.

С в о й с т в а: желто-коричневые призмы. На воздухе соль устойчива.

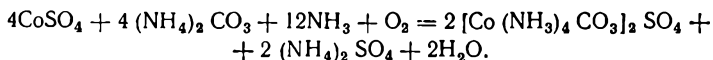
Динитротетраамминкобальта (III) хлорид
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$. Для получения *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ [5] к раствору, содержащему 10 г NH_4Cl и 13,5 г NaNO_2 в 75 мл воды, прибавляют 15 мл 20 %-го раствора аммиака и раствор 9 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды. Хлорид кобальта (II) окисляют кислородом воздуха, продувая его в течение 3—4 ч:



По истечении этого времени буро-зеленый раствор приобретает желтый оттенок, а из раствора выпадает осадок, который отсасывают и промывают водой. Для очистки продукта его растворяют в горячей воде, содержащей уксусную кислоту, и быстро фильтруют через фильтр. К фильтрату добавляют раствор 4 г NH_4Cl и охлаждают. На второй день отсасывают кристаллы, промывают их спиртом до отрицательной реакции на хлорид-ионы и высушивают в эксикаторе.

С в о й с т в а желтые кристаллы.

Карбонатотетраамминкобальта (III) сульфат
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6]. В 100—150 мл воды растворяют 45 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, приливают раствор, содержащий 100 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в 500 мл воды, и 250 мл концентрированного раствора аммиака. Полученный темно-фиолетовый раствор окисляют в течение 2—3 ч, пропуская через него воздух. Взаимодействие между исходными компонентами можно представить следующим уравнением:



Образующийся кроваво-красный раствор упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до объема 300 мл, многократно добавляя при этом кусочки $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Горячий раствор в случае необходимости отфильтровывают от возможного осадка гидроксида кобальта (II) и примесей и еще раз упаривают до объема 200 мл. При медленном охлаждении выделяется значительное количество образующейся соли. Маточный раствор сливают, кристаллы отсасывают и промывают небольшим количеством смеси спирта с водой (1:1), затем чистым спиртом и высушивают. При этом получают около 16 г чистой соли, но при дальнейшем упаривании маточного раствора с добавлением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ можно получить еще такое же количество соли. Общий выход — 32 г.

С в о й с т в а: гранатово-красные призмы. Водный раствор при стоянии на свету разлагается. Концентрированная H_2SO_4 в эксикаторе полностью обезвоживает препарат.

Диакватетраамминкобальта (III) сульфат

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6]. Для получения этой соли 5 г порошкообразного $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды, подкисленной 10 мл разбавленной H_2SO_4 ; при этом выделяется CO_2 . Постепенно добавляя к раствору 50—60 мл этилового спирта, осаждают темно-красный кристаллический осадок. Его отфильтровывают и промывают 50 %-м этиловым спиртом до исчезновения кислоты. Осадок высушивают на воздухе. Выход $\sim 6,2$ г.

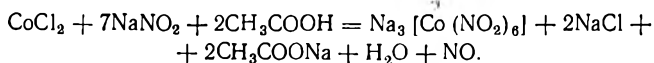
С в о й с т в а: темно-красные квадратные призмы; после длительного стояния в эксикаторе с концентрированной H_2SO_4 теряют кристаллизационную воду. Растворимость в воде при 22°C составляет 0,175 моль/л.

Транс-дихлортетраамминкобальта (III) хлорид

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ [6]. Для получения *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ сначала синтезируют диакватетраамминкобальта (III) сульфат. Затем 10 г $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$ растворяют в 50 мл концентрированной H_2SO_4 и оставляют на 24 ч. После этого переносят колбу на лед и медленно, по каплям добавляют при легком взбалтывании 50 мл концентрированной HCl . Через 48 ч жидкость над выделенной солью декантируют, к осадку добавляют немного разбавленной HCl . Затем осадок отфильтровывают, отмывают разбавленной HCl для удаления следов H_2SO_4 и промывают спиртом. Выход $\sim 7,25$ г.

С в о й с т в а: блестящие зеленые кристаллы; растворимость в воде при 0°C составляет 0,041 моль/л.

Гексанитрокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [8]. Растворяют 150 г NaNO_2 в 150 мл горячей воды и охлаждают до $40\text{—}50^\circ\text{C}$. В раствор вносят (под тягой) 50 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и небольшими порциями 50 мл 50 %-го раствора CH_3COOH . Для удаления оксидов азота через раствор пропускают сильную струю воздуха в течение 30 мин. Исходные компоненты взаимодействуют по уравнению



Через 2 ч раствор фильтруют, а небольшой осадок тщательно отсасывают на воронке Бюхнера. 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 50 мл воды при $70\text{—}80^\circ\text{C}$. Образовавшийся раствор отфильтровывают и присоединяют к основному фильтрату. Общий объем жидкости составляет около 300 мл. К фильтрату приливают 250 мл этилового спирта для осаждения $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Выпавшую соль через несколько часов отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 100 мл этило-

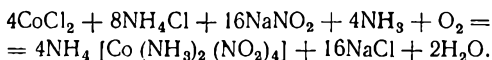
вого спирта (порциями по 25 мл) и 50 мл диэтилового эфира (порциями по 25 мл) и высушивают на воздухе. Выход — 50—53 г.

Для очистки препарат растворяют в холодной воде (на 1 мас. ч. соли берут 1,5 мас. ч. воды). Незначительный нерастворившийся осадок отсасывают на воронке Бюхнера и в прозрачный фильтрат постепенно вливают равный объем этилового спирта, подкисленного уксусной кислотой (1—1,3 %). Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом, эфиром и сушат при температуре не выше 80 °С. Выход — 40 г (46 %).

С в о й с т в а: желтый кристаллический порошок, легко растворимый в воде; в этиловом спирте и диэтиловом эфире не растворим. Водные растворы неустойчивы.

Тетранитродиаминакобальтат (III) аммония

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ [7]. *Транс*-изомер получают следующим образом. В 250 мл воды растворяют 90 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и отдельно в 750 мл воды с добавлением 25 мл 25 %-го водного раствора аммиака — 100 г NH_4Cl и 135 г NaNO_2 . Затем первый раствор приливают ко второму и через смесь пропускают сильную струю воздуха в течение 1,5—2,0 ч для окисления соли кобальта (II):

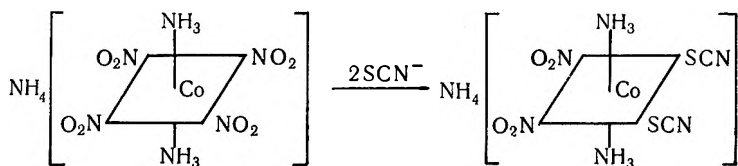


Раствор фильтруют и оставляют для кристаллизации в открытых чашках. Через 5—6 сут выпавшие кристаллы отсасывают и отмывают ледяной водой от хлорида натрия.

Из маточного раствора можно выделить еще значительное количество соли. Для очистки полученную соль перекристаллизовывают: ее растворяют в кипящей воде, отсасывают выпавшие при остывании раствора кристаллы, промывают их ледяной водой, затем спиртом и высушивают.

Динитродироданодиаминакобальтат (III) аммония

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{SCN})_2]$ [5]. К 3 %-му раствору *транс*- $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ при нагревании добавляют избыток NH_4SCN (до 5 моль на 1 моль исходного соединения). При этом цвет раствора меняется от желто-оранжевого до красно-коричневого. Раствор упаривают, фильтруют и помещают в вакуум-эксикатор над P_2O_5 . Через некоторое время выделяется синтезируемая соль, образующаяся по уравнению



Соль $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{SCN})_2]$ образуется благодаря большему *транс*-влиянию иона NO_2^- , чем SCN^- .

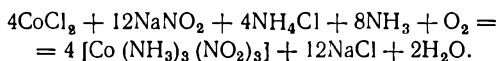
С в о й с т в а: красно-оранжевые игольчатые кристаллы.

Тетранитрооксалатокобальтат (III) натрия

$\text{Na}_3[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]. К концентрированному водному раствору соли $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ добавляют раствор щавелевой кислоты. Выпавший осадок оксалата кобальта отфильтровывают, а раствор упаривают на воздухе. Выпавшие из раствора желто-оранжевые кристаллы отделяют и растворяют в минимальном количестве воды. Раствор фильтруют, соль $\text{Na}_3[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_4]$ осаждают метанолом. Выход — 50—60 %.

С в о й с т в а: оранжевые кристаллы в виде длинных тонких пластинок. Соединение хорошо растворимо в воде. Разлагается при 277 °С. Обменной реакцией с нитратом серебра получают серебряную соль состава $\text{Ag}_3[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_4] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Тринитротриамминкобальт $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ [7]. В 250 мл воды растворяют 90 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и отдельно в 750 мл воды — 100 г NH_4Cl и 135 г NaNO_2 . Эти растворы смешивают на холоду и к смеси приливают 500 мл 20 %-го водного раствора аммиака. Затем через раствор в течение 4 ч пропускают сильный ток воздуха. Исходные компоненты взаимодействуют по уравнению



Темно-коричневый раствор разливают в фарфоровые чашки и оставляют на несколько суток в эксикаторе или в вытяжном шкафу до испарения половины жидкости. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают холодной водой до полного удаления хлоридов и высушивают на воздухе. Выход — 70 г.

Для очистки сырой продукт делят на 4—5 частей и каждую часть отдельно промывают на фильтре горячей водой, подкисленной уксусной кислотой. При этом тринитротриамминкобальт переходит в раствор. Через некоторое время из фильтра выпадают кристаллы, которые отсасывают, промывают спиртом и высушивают.

С в о й с т в а: желто-бурые мелкие кристаллы.

Гексаамминникеля (II) хлорид $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ [7]. Концентрированный раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обрабатывают избытком концентрированного раствора аммиака. Затем охлаждают проточной водой и для полного выделения препарата добавляют немного аммиачного раствора NH_4Cl . Осадок отсасывают и промывают концентрированным раствором аммиака, спиртом и эфиром.

С в о й с т в а : сине-фиолетовый мелкокристаллический порошок. В теплой воде разлагается с выделением аммиака. Растворим в разбавленном растворе аммиака, не растворим в концентрированном растворе аммиака, а также в спирте.

Гексаамминникеля (II) бромид $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ [4]. 20 г $\text{Ni}(\text{OH})_2$ вносят в 68,8 мл теплого 40 %-го раствора HBr ($d = 1,38$). Непрореагировавший остаток отфильтровывают, к фильтрату добавляют еще 3 мл раствора HBr и разбавляют водой до 150 мл. Полученный раствор малыми порциями в течение 20—25 мин добавляют к 550 мл концентрированного водного раствора аммиака, нагретого до 65—70 °С. Поддерживая эту температуру до приливания всего раствора NiBr_2 , через реакционную смесь пропускают быстрый ток аммиака, чтобы концентрация его в растворе была постоянной. Из раствора начинает выпадать осадок координационной соли еще до того, как будет израсходован весь бромид никеля.

Раствор вместе с выпавшим осадком помещают в ванну со льдом для кристаллизации. После этого кристаллы отфильтровывают и промывают холодным концентрированным водным раствором аммиака. Выход — 63 г (95 %). Аналогично можно получить соль $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$.

С в о й с т в а : кристаллы от бледно-лилового до темно-синего цвета (в зависимости от их размеров), растворимы в горячей воде. При кипячении с водой соль разлагается с образованием $\text{Ni}(\text{OH})_2$; разрушается основаниями. При нагревании сухой продукт разлагается с выделением аммиака.

Триоксалатоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [7]. Смешивают концентрированные растворы оксалата калия и какой-либо соли трехвалентного железа, взятые в стехиометрических количествах. Раствор для кристаллизации помещают в эксикатор над серной кислотой. Затем кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают над H_2SO_4 в эксикаторе. Соль необходимо получать в затемненном помещении или при красном свете.

Триоксалатоферрат (III) калия можно получить и другим способом. В 100 мл воды растворяют 35 г соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, нагревают до кипения и добавляют небольшими порциями 10—15 мл концентрированной HNO_3 . Поскольку при окислении железа (II) выделяются оксиды азота, работу следует проводить в вытяжном шкафу. Полноту окисления железа проверяют в отдельной пробе по реакции с раствором соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Затем полученный раствор доводят водой до объема 2 л, приливают к нему избыток аммиака (до появления слабого запаха) и выпавший гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ декантируют 5—6 раз. После этого гидроксид отфильтровывают

через большой бумажный складчатый фильтр и промывают несколько раз небольшим количеством горячей воды до исчезновения сульфат-ионов в промывных водах. В 100 мл воды растворяют 44 г KHC_2O_4 , нагревают до $35\text{--}40^\circ\text{C}$ и вносят в раствор по частям $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Раствор полученной соли фильтруют, а фильтрат упаривают до начала кристаллизации. Выпавшие при охлаждении раствора кристаллы отсасывают, промывают водой, спиртом и сушат в эксикаторе. Хранят соль в склянках из темного стекла или обернутых плотной темной бумагой.

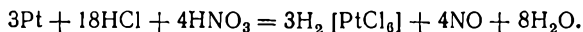
С в о й с т в а: зеленые кристаллы, чувствительные к действию света.

Гексаизороданоферрат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [6]. К определенному количеству свежесозданного и хорошо промытого $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добавляют на холоду при помешивании водный раствор HSCN до тех пор, пока образовавшийся осадок снова не перейдет в раствор. Затем добавляют столько NaSCN , чтобы на 1 моль/л $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ приходилось около 9 моль NaSCN . После стояния раствора в течение нескольких недель в эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 выделяется синтезируемая соль.

С в о й с т в а: темно-красные кристаллы с интенсивным зеленым блеском; на воздухе распыляются; при хранении над концентрированной H_2SO_4 соль переходит в тригидрат. Кристаллы растворимы в абсолютном спирте.

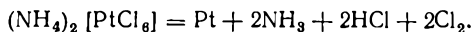
2.4.2. Координационные соединения платиновых металлов

Гексахлороплатиновая кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [8]. Комплексную кислоту платины (IV) получают при растворении платины в царской водке:



При нагревании на водяной бане металлическую платину растворяют (под тягой) в смеси 3 объемов HCl ($d = 1,19$) и 1 объема HNO_3 ($d = 1,40$). Полученный раствор упаривают до сиропообразной консистенции. В процессе упаривания попеременно добавляют воду и соляную кислоту. В охлажденный сиропообразный раствор приливают этиловый спирт [в количестве 50 % (об.)] и насыщенный раствор NH_4Cl до прекращения выпадения желтого осадка соли $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Осадок отфильтровывают, промывают 30 %-м раствором NH_4Cl , отжимают между листами фильтровальной бумаги,

сушат при 100—110 °С, а затем прокаливают (под тягой) в муфельной печи при 800 °С:



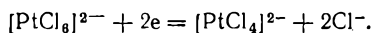
Полученную таким путем чистую губчатую платину снова растворяют в смеси концентрированных HCl и HNO_3 в объемном соотношении 3 : 1. Раствор фильтруют и упаривают (в конце упаривания необходимо насыщать раствор хлором) до вязкой консистенции. Для выделения кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \times \times 6\text{H}_2\text{O}$ к вязкому продукту добавляют воду, раствор снова упаривают в фарфоровой чашке до вязкой консистенции и охлаждают. Ввиду гигроскопичности кислоты ее нужно быстро перенести в ампулу или плотно закрыть в склянке.

С в о й с т в а: оранжево-красные кристаллы; во влажном воздухе расплываются; $T_{\text{пл}} = 60^\circ\text{C}$. Препарат растворим в воде, этиловом спирте и диэтиловом эфире. При высушивании над концентрированной H_2SO_4 продукт теряет часть кристаллизационной воды. При нагревании до 110°C разлагается с выделением Cl_2 , PtCl_2 и H_2O ; при 150°C образуется металлическая, при прокаливании — губчатая платина.

Гексахлороплатинат (IV) калия (или аммония) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ($(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$) [7]. К прозрачному 15—20 %-му раствору кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ приливают прозрачный концентрированный раствор KCl или NH_4Cl до прекращения выпадения желтого осадка. Осадок отсасывают на фильтре, промывают холодным раствором KCl (или NH_4Cl), затем холодной водой, спиртом и высушивают при $50\text{—}60^\circ\text{C}$.

С в о й с т в а: соли $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ представляют собой желтые кристаллические порошки, плохо растворимые в воде и не растворимые в спирте, эфире. При наличии следов иридия окраска хлороплатинатов имеет красноватый оттенок.

Тетрахлороплатинат (II) калия (или аммония) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ($(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$) [7]. Эти соли можно получить при восстановлении гексахлороплатината (IV) калия или аммония:



В качестве восстановителей применяют сероводород, оксид серы (IV), цинковую пыль, гипофосфиты, оксалаты, гидразин и др. От выбора восстановителя зависит продолжительность синтеза, чистота и выход конечного продукта. Чистый препарат получают, используя в качестве восстановителя сульфат гидразина $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$:



В коническую колбу вносят 4 г $K_2[PtCl_6]$ и 0,55 г $N_2H_6SO_4$ (соответствующее теории количество с 2 %-м избытком) и добавляют 16 мл воды. Смесь нагревают на открытом огне, периодически взбалтывая. Через 5 мин после начала нагревания начинается выделение газа, жидкость закипает. Через 10 мин после начала кипения реакция заканчивается и нагревание прекращают. Раствор разбавляют холодной водой до объема 35 мл, необходимого для растворения образовавшейся соли $K_2[PtCl_4]$, и оставляют на 30 мин. Образовавшийся в незначительном количестве серовато-зеленый осадок отфильтровывают 2—3 раза через один и тот же плотный фильтр, а прозрачный фильтрат упаривают до объема 6—7 мл. Выделившийся после охлаждения продукт отсасывают, а фильтрат вновь упаривают наполовину. Дополнительное количество соли, выпавшее после охлаждения, отсасывают вместе с первой порцией. Осадок промывают спиртом, эфиром и сушат при 50—80 °С. Выход ~ 3 г.

По данной методике можно получить $(NH_4)_2[PtCl_4]$, если в качестве исходного вещества взять $(NH_4)_2[PtCl_6]$.

С в о й с т в а: красные кристаллы (или светло-красный порошок), плохо растворимые в воде (0,93 г в 100 мл воды при 16 °С и 5,3 г в 100 мл воды при 100 °С), не растворимые в спирте, однако при контакте с ним восстанавливаются. Сухая соль и ее водные растворы вполне устойчивы на свету.

Тетраамминплатины (II) хлорид $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ [5]. Для синтеза 1 г соли $K_2[PtCl_4]$ растворяют в 10 мл воды, фильтруют в стакан вместимостью 100 мл и ставят на кипящую водяную баню. Через 2—3 мин к раствору по палочке, которая касается верхней части стенки стакана, медленно приливают 10 мл концентрированного раствора аммиака:



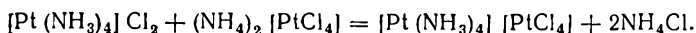
Примерно через 30 мин раствор заметно обесцвечивается, а через 50—60 мин реакция заканчивается. Если при этом образуется незначительное количество плохо растворимой соли $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, то ее отфильтровывают, а фильтрат упаривают до объема 8—10 мл. Затем содержимое стакана охлаждают и добавляют 10 мл концентрированной HCl и 15—20 мл спирта. Эти соотношения кислоты и спирта необходимо соблюдать во избежание осаждения KCl , содержащегося в растворе. После энергичного перемешивания выпадает осадок, который отсасывают, промывают ледяной водой и спиртом. Выход ~ 65 % теоретического.

С в о й с т в а: бесцветные игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Соль практически не растворима

в спирте, ацетоне и эфире. При нагревании до 110 °С теряет воду, а при 250 °С — две молекулы аммиака с образованием *транс*-[Pt (NH₃)₂Cl₂].

Тетрахлороплатинат (II) тетраамминплатины (II)

[Pt (NH₃)₄] [PtCl₄] [7]. Приготавливают 7—10 %-й раствор соли (NH₄)₂[PtCl₄]. К половине раствора приливают двойное количество (по объему) концентрированного раствора аммиака. Смесь вместе с выпавшими солями кипятят до образования прозрачного раствора. Время от времени в реакционную смесь добавляют небольшие порции аммиака. Затем раствор выпаривают почти до первоначального объема и приливают к нему оставшуюся половину раствора соли (NH₄)₂[PtCl₄]:

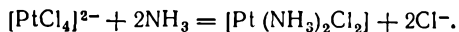


Осадок отсасывают, промывают водой, спиртом и высушивают на воздухе.

С в о й с т в а: темно-зеленые игольчатые кристаллы, плохо растворимые в воде. При нагревании сухой соли до 290 °С она быстро переходит в *транс*-[Pt (NH₃)₂Cl₂].

Дихлородиаминплатина [Pt (NH₃)₂Cl₂] существует в виде *цис*- и *транс*-изомеров.

Цис-[Pt (NH₃)₂Cl₂] [5] получают следующим образом: к насыщенному раствору соли (NH₄)₂[PtCl₄] приливают небольшими порциями при перемешивании 18 %-й раствор аммиака из расчета 2,25 моль NH₃ на 1 моль исходной соли. Реакция протекает по уравнению



При добавлении NH₃ сразу же начинают выпадать первые кристаллы синтезируемого вещества. Для увеличения выхода смесь оставляют еще на 1,5—2 ч. Затем осадок отфильтровывают, промывают небольшими порциями ледяной воды, затем спиртом и высушивают на воздухе. Для очистки соль растворяют в горячей воде, подкисленной несколькими каплями HCl (на 1 г соли ~ 100 мл воды). Раствор отфильтровывают и охлаждают до 40 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают.

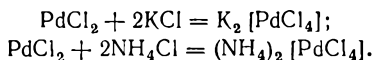
В соответствии с другой методикой [6], 2 г соли K₂[PtCl₄] растворяют в 20 мл воды, к раствору добавляют 8 мл 20 %-го раствора ацетата аммония и 2 г KCl (последний — во избежание восстановления продукта реакции). Смесь кипятят в течение 1,5 ч. При охлаждении из раствора выпадает синтезированная соль. Для очистки продукт перекристаллизовывают так же, как описано в предыдущем варианте. Выход составляет 70—75 % теоретического.

С в о й с т в а: кристаллическое вещество ярко-желтого цвета. Форма кристаллов игольчатая или в виде листочков. Растворимость: 0,26 г (0° С), 3,0 г (100° С) в 100 мл воды. При 100° С очень медленно переходит в водный раствор; при нагревании сухой соли до 275° С быстро переходит в *транс*-[Pt (NH₃)₂Cl₂].

Для получения *транс*-[Pt (NH₃)₂Cl₂] [5] 1 г соли K₂[PtCl₄] растворяют в 10 мл воды, фильтруют в стакан вместимостью 100 мл и ставят на кипящую водяную баню. Через 2—3 мин к раствору по палочке медленно приливают 10 мл концентрированного раствора аммиака. Через 30 мин раствор заметно обесцвечивается, а через 50—60 мин реакция заканчивается. Если при этом образуется незначительное количество соли [Pt (NH₃)₄] [PtCl₄], то ее отфильтровывают, а фильтрат упаривают до объема 8—10 мл. Упаренный фильтрат помещают в коническую колбу, укрепленную на асбестированной сетке, и пропускают в него ток СО₂. Через 5 мин после начала пропускания СО₂ добавляют 10 мл НСl, а еще через 5 мин колбу с раствором начинают нагревать. По мере испарения раствора добавляют концентрированную НСl. Через 1,5—2,0 ч после начала нагревания, когда объем достигает 10—15 мл, к раствору добавляют 25—30 мл воды, колбу снимают с горелки и, не прекращая тока СО₂, помещают в лед. После отделения осадка его промывают двумя-тремя порциями ледяной воды, спиртом и эфиром. Выход ~ 70 %.

С в о й с т в а: кристаллическое вещество бледно-желтого цвета. Менее растворимое в воде, чем *цис*-изомер (0,7 г в 100 мл воды при 100° С). При нагревании свыше 340° С разлагается.

Тетрахлоропалладат (II) калия (или аммония) K₂[PdCl₄] ((NH₄)₂[PdCl₄]) [7]. Навеску хлорида палладия растворяют в воде, слегка подкисленной несколькими каплями НСl, и приливают насыщенный раствор КСl или NH₄Сl. Для получения чистого продукта эти соли необходимо брать в стехиометрических количествах:



Выпавшие осадки солей отфильтровывают и высушивают при 50 — 60° С.

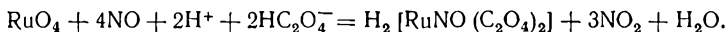
С в о й с т в а: темно-желтые кристаллические вещества, плохо растворимые в холодной воде, хорошо — в горячей.

Дихлородиамминпалладий [Pd (NH₃)₂Cl₂] [6]. К разбавленному раствору PdCl₂ добавляют в небольшом избытке аммиак. Выпадает темно-красный осадок состава [Pd (NH₃)₄] [PdCl₄].

При кипячении этой соли с водой большая часть ее растворяется. При охлаждении выпадает кристаллический осадок *транс*-[Pd (NH₃)₂Cl₂].

С в о й с т в а: желтые октаэдрические кристаллы.

Диоксалатонитрозорутениевая кислота H₂[RuNO (C₂O₄)₂] [5]. Для получения кислоты одновременно пропускают токи газообразных RuO₄ и NO в 10 %-й раствор щавелевой кислоты:



Полученный малиново-красный раствор упаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают ацетоном, чтобы избавиться от избытка свободной щавелевой кислоты, и нагревают до 150 °С для удаления ее остатков сублимацией. Кислота может быть перекристаллизована из раствора HCl.

С в о й с т в а: вещество кирпично-красного цвета состава H₂[RuNO (C₂O₄)₂] · H₂O, хорошо растворимое в воде при нагревании.

Гексахлороиридат (IV) калия K₂[IrCl₆] [6]. В фарфоровой лодочке нагревают смесь мелкоизмельченного порошка иридия с двойным по массе количеством KCl приблизительно до 400 °С и пропускают над смесью хлор. После охлаждения сначала удаляют избыток KCl, промывая смесь возможно меньшим количеством холодной воды. Затем соль K₂[IrCl₆] растворяют в кипящей воде и раствор упаривают в фарфоровой чашке, добавляя несколько капель HNO₃ во избежание образования соли K₃[IrCl₆] и для перевода возможно присутствующего Ir(III) в Ir(IV).

С в о й с т в а: блестящие кристаллы красновато-черного цвета, при растирании образующие красный порошок.

Гексахлороиридат (III) калия K₃[IrCl₆] · H₂O [6]. В нагретый концентрированный раствор K₂[IrCl₆] пропускают сероводород до тех пор, пока раствор не приобретет оливково-зеленую окраску. При добавлении раствора KCl осаждается кристаллический K₃[IrCl₆] · H₂O.

С в о й с т в а: темно-оливково-зеленые кристаллы, легко растворимые в воде, не растворимые в спирте.

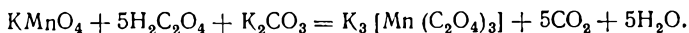
Пентахлороамминиридат (III) аммония (NH₄)₂[IrNH₃Cl₅] [5]. В 20 мл воды растворяют при нагревании 1 г соли иридия (III) состава Na₃[IrCl₆] и 2 г NH₄Cl. К полученному раствору добавляют 0,72 мл 20 %-го раствора NH₄CH₃COO. Смесь слегка кипятят на электрической плитке в течение примерно получаса. После охлаждения смеси осадок отфильтровывают, промывают 1—2 раза 5 %-м раствором NH₄Cl, затем спиртом. Выход — 0,35 г.

С в о й с т в а: кристаллы оливкового цвета.

2.4.3. Координационные соединения элементов VII группы

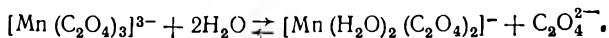
Триоксалатоманганат (III) калия $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ [6]. В стакане вместимостью 500 мл растворяют 31,5 г (0,25 моль) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в 200 мл воды, нагревают до 70—75 °С. Вносят в стакан небольшими порциями при помешивании 6,32 г (0,04 моль) истертого в порошок $KMnO_4$ и после обесцвечивания добавляют небольшими порциями 6,9 г (0,05 моль) K_2CO_3 . После этого смесь охлаждают при частом перемешивании до 4—5 °С и смешивают с 150 мл воды, охлажденной до 0—1 °С.

Поскольку триоксалатоманганат (III) калия — вещество светочувствительное, все дальнейшие операции следует по возможности проводить в полной темноте. Соль окисляют до образования соединения трехвалентного марганца, постепенно прибавляя 1,58 г (0,01 моль) истертого в порошок $KMnO_4$, и перемешивают смесь еще в течение примерно 10 мин при 0—2 °С:



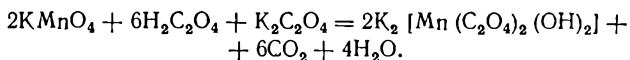
Интенсивно окрашенный вишнево-красный раствор отсасывают через предварительно охлажденный до 0 °С стеклянный фильтр, собирают в охлажденный льдом стакан и обрабатывают половинным объемом спирта (также охлажденного льдом), после чего ставят для кристаллизации на 2 ч в охлаждающую смесь из льда с поваренной солью. Выделившееся соединение собирают на предварительно охлажденном стеклянном фильтре, промывают четыре раза по 25 мл 50 %-го (по объему) спирта, затем 95 %-м спиртом, абсолютным спиртом и, наконец, три раза эфиром. Всеми промывными жидкостями пользуются лишь после их охлаждения льдом. После отсасывания кристаллы окончательно высушивают на воздухе в течение нескольких часов, затем помещают в банки из темного стекла. Выход — 50 %.

С о в е т а: темно-красно-фиолетовые кристаллы, легко растворимые в воде. Без доступа света при температуре 20 °С устойчивы в течение продолжительного времени. Концентрированные растворы соли окрашены в темно-красно-фиолетовый цвет, очень разбавленные — в желтовато-коричневый. Изменение окраски при разбавлении раствора обусловлено смещением равновесия вправо:



Диоксалатодигидроксоманганат (IV) калия

$K_2[Mn(C_2O_4)_2(OH)_2] \cdot 2H_2O$ [6]. В 250 мл воды растворяют 17,64 г (0,14 моль) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, охлаждают раствор до $0^\circ C$ и добавляют к нему при помешивании 6,32 г (0,04 моль) истертого в порошок $KMnO_4$ и 4,78 г (0,026 моль) $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Смесь сильно перемешивают в течение примерно 20 мин, причем температура должна медленно повышаться до $7^\circ C$. Как только при этой температуре начнется сильное выделение CO_2 , темно-зеленый раствор быстро охлаждают, взбалтывая, до $0^\circ C$ и отсасывают через воронку Бюхнера с бумажным фильтром. Фильтрат тотчас же помещают в охлажденную смесь и при $0^\circ C$ к нему добавляют 100 мл спирта небольшими порциями. При этом выделяется координационная соль в виде мелкокристаллического порошка:

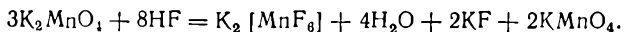


Осадок быстро отфильтровывают, промывают охлажденным до $0^\circ C$ 50 %-м, 95 %-м, абсолютным спиртами, эфиром и сохраняют при $0^\circ C$.

Соль можно перекристаллизовать при $0^\circ C$. Для этого ее растворяют в 25-кратном количестве холодного 0,1 М раствора $H_2C_2O_4$, быстро фильтруют при $0^\circ C$, обрабатывают раствор $1/6$ объема охлажденного до $0^\circ C$ 95 %-го спирта и помещают для кристаллизации в охлаждающую смесь.

С в о й с т в а: соль состоит из зеленых и оранжевых палочек, которые, вероятно, соответствуют *цис*- и *транс*-формам. Кристаллы быстро разлагаются при комнатной температуре.

Гексафтороманганат (IV) калия $K_2[MnF_6]$ [6]. В платиновой чашке растворяют K_2MnO_4 в 40 %-м растворе плавиковой кислоты:



Взаимодействие исходных веществ сопровождается сильным разогреванием. Полученный темный красно-фиолетовый раствор концентрируют. При охлаждении выделяется смесь $K_2[MnF_6]$ и $KMnO_4$. Смесь кристаллов экстрагируют плавиковой кислотой и перекристаллизовывают из горячей HF . В осадок выпадает соль $K_2[MnF_6]$.

С в о й с т в а: золотисто-желтые прозрачные кристаллы, которые разлагаются водой с образованием $MnO_2 \cdot xH_2O$.

2.4.4. Координационные соединения элементов VI группы

Трис(этилендиамин) хрома (III) бромид, иодид или роданид $[\text{CrEn}_3] \text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$) [4]. В 100 мл теплой воды растворяют 30 г *трис* (этилендиамин)хрома(III)хлорида, добавляют избыток твердой натриевой или аммониевой соли роданида или соответствующего галогенида. Раствор быстро перемешивают и охлаждают. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды при 60 °С. После охлаждения раствора кристаллы отфильтровывают, промывают спиртом, эфиром, сушат на воздухе. При этом содержание воды в кристаллах зависит от природы внешнесферного иона: $[\text{CrEn}_3]\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (31 г, 78 %); $[\text{CrEn}_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (32 г, 71 %); $[\text{CrEn}_3](\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (23 г, 77 %).

С в о й с т в а: все соли — кристаллические оранжево-желтые вещества, плохо растворимые в воде. В горячей воде соли быстро разлагаются. При нагревании соли $[\text{CrEn}_3](\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 130 °С она легко теряет одну молекулу этилендиамина с образованием *транс*- $[\text{CrEn}_2(\text{NCS})_2]\text{SCN}$ оранжевого цвета.

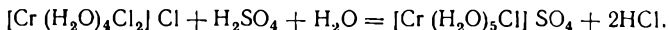
Теоретически потеря массы исходной соли составляет 18,4 %. Полученный продукт быстро перекристаллизовывают из теплой воды. Выход — 0,45 — 0,55 г (60—65 %) на каждый грамм исходного вещества.

Дихлоротетрааквахрома (III) хлорид $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \times \times 2\text{H}_2\text{O}$ [7]. В колбу наливают 40 мл концентрированной HCl , вносят 10 г CrO_3 и кипятят в течение 1 ч (под тягой). Затем содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку и при нагревании насыщают хлороводородом, пропуская его через раствор. По истечении одного часа оставшуюся кашеобразную массу отсасывают от жидкости, растворяют в равном количестве воды и еще раз насыщают хлороводородом. Через 3—4 ч выпавшие кристаллы отсасывают и сушат в эксикаторе над H_2SO_4 в течение 2—3 ч. Высушенную таким образом соль взбалтывают с небольшим количеством сухого ацетона для удаления следов хлороводорода, промывают на фильтре сухим ацетоном и высушивают.

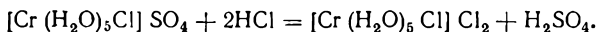
С в о й с т в а: гигроскопические кристаллы, несколько растворимые в ацетоне.

Хлоропентааквахрома (III) хлорид $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6]. Растворяют 26,8 г соли $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в таком же количестве воды. Раствор оставляют на 24 ч при комнатной температуре, затем добавляют 5,5 мл концентрированной H_2SO_4 , предварительно разбавленной в 4 мл воды. При этом

выпадает соль $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ светло-зеленого цвета:



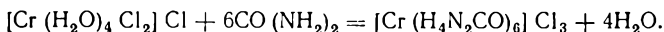
Соль отделяют от маточного раствора и готовят концентрированный раствор, который приливают к охлажденному до 0°C эфиру, одновременно пропуская через него сухой хлорводород:



Выход $\sim 87\%$.

Свойства: мелкокристаллический, очень гигроскопический порошок светло-зеленого цвета, легко растворимый в воде, спирте и ацетоне.

Гексакарбамидхрома(III) хлорид $[\text{Cr}(\text{H}_4\text{N}_2\text{CO})_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6]. Соль $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и немного большее, чем теоретически вычисленное, количество мочевины растворяют в небольшом объеме воды и обрабатывают несколькими каплями соляной кислоты:



Раствор упаривают на водяной бане до образования кристаллической корки. Затем полученную кашеобразную массу растворяют в небольшом количестве воды при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и быстро фильтруют, после чего выделяется координационная соль.

Свойства: зеленые иглообразные кристаллы, легко растворимые в воде, не растворимые в абсолютном спирте.

Гексаизороданохромат(III) калия $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [6]. В 30 мл дистиллированной воды растворяют 15 г KSCN и 7,5 г $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпаривают на водяной бане досуха и тщательно растирают. Затем смесь переносят в круглодонную колбу с обратным холодильником и при нагревании экстрагируют $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ абсолютным спиртом, беря его по 10—15 мл (смесь нагревают в течение 15—20 мин, затем сливают спиртовый экстракт). Эти операции повторяют до тех пор, пока новая порция спирта не будет окрашена в бледно-розовый цвет. Горячий раствор фильтруют, фильтрат упаривают досуха на водяной бане и снова экстрагируют абсолютным спиртом. Профильтрованную спиртовую вытяжку упаривают до выделения кристаллов. После охлаждения выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают эфиром и высушивают на воздухе.

Свойства: красное кристаллическое вещество, растворимое в воде, спирте (1 часть соли растворяется в 0,72 части воды и в 0,94 части спирта) и не растворимое в эфире. При 110°C соль теряет кристаллизационную воду.

Триоксалатохромат(III)калия $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \times 3H_2O$ [6]. К раствору, содержащему 27 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и 12 г $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, медленно при помешивании добавляют концентрированный водный раствор $K_2Cr_2O_7$ (12 г):

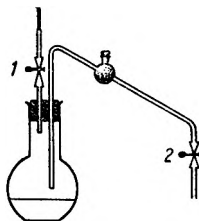
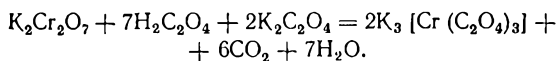


Рис. 1. Прибор для восстановления $Cr(III)$ в $Cr(II)$.

Смесь упаривают в течение длительного времени и медленно охлаждают до начала кристаллизации. Выход — 90 %.

С в о й с т в а: черно-зеленые кристаллы, легко растворимые в воде.

Дисалицилатодиаминокромат(III) аммония

$NH_4[Cr(NH_3)_2(C_6H_4OSCOO)_2] \cdot 2H_2O$ [5]. Насыщенный аммиачный раствор салицилата аммония и хлорида хрома (III) в соотношении 1 : 20 охлаждают. Через сутки из раствора синего цвета выделяется розовый осадок. Его отфильтровывают, промывают ацетоном, эфиром и высушивают при $100^\circ C$.

С в о й с т в а: розовые иглообразные кристаллы, растворяющиеся в воде и спирте с образованием фиолетовых растворов.

Декааммин-ол-гидроксодихрома(III) хлорид

$\{(NH_3)_5CrONCr(NH_3)_5\}Cl_5 \cdot H_2O$ [6]. К 60 г растертого в порошок $K_2Cr_2O_7$ добавляют при перемешивании 75 мл спирта и 200 мл концентрированной HCl . Полученный зеленый раствор соли хрома (III) еще в теплом виде (при температуре $< 50^\circ C$) восстанавливают цинком без доступа воздуха в приборе, изображенном на рис. 1. Цинковых стружек добавляют втрое больше, чем требуется по расчету. Сначала образующийся водород пропускают через коленчатую стеклянную трубку и наполняют ее водородом. Затем открывают зажим 1, закрывают зажим 2 и подвигают коленчатую трубку почти до дна колбы. Когда раствор приобретает синюю окраску, открывают зажим 2 и закрывают зажим 1. Образующийся водород медленно вытесняет раствор $CrCl_2$ через согнутую трубку, в которой имеется шариковое расширение, наполненное стеклянной ватой для задерживания захваченных кусочков цинка. Синий раствор вытесняют продавливанием водорода в охлажденную льдом смесь 500 г NH_4Cl и 750 мл концентрированного раствора аммиака. Раствор соли хрома (II) сливают с нерастворившегося NH_4Cl и обрабатывают при сильном встряхивании кислородом для быстрого окисления хрома. При этом жидкость окрашивается в красный цвет и из нее выделяется значительное количество соли $\{(NH_3)_5CrONCr(NH_3)_5\}Cl_5 \cdot H_2O$. Соль отсасывают и про-

мывают сначала смесью воды и концентрированной HCl (2 : 1 по объему), затем один раз холодной водой. Соль растворяют в холодной воде и выливают этот раствор в охлажденную смесь концентрированной HCl и воды (2 : 1 по объему). Выпавшую соль промывают разбавленной HCl (1 : 2), затем спиртом до удаления следов кислоты и высушивают на воздухе. Выход — 25 г.

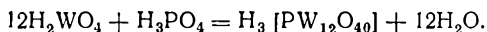
Свойства: бледно-карминово-красный кристаллический порошок; в воздушно-сухом состоянии содержит 1 моль воды, которая медленно теряется при выдерживании порошка над концентрированной H_2SO_4 .

Нонаамминква-ол-гидроксодихрома(III) хлорид
 $[(NH_3)_5CrOHCr(NH_3)_4H_2O]Cl_5 \cdot H_2O$ [5]. В 80 мл 2 н. водного раствора аммиака растворяют 10 г соли $[(NH_3)_5CrOHCr(NH_3)_5]Cl_5 \cdot H_2O$. Полученный таким образом раствор синего цвета примерно через 20 мин приобретает карминово-красную окраску. Его фильтруют через стеклянный фильтр № 4, охлаждают льдом и добавляют при помешивании, небольшими порциями 120 мл охлажденной концентрированной HCl. Выпавшие кристаллы отсасывают и промывают небольшим количеством HCl, затем спиртом, эфиром и высушивают над H_2SO_4 . Выход ~ 95 %. Для очистки раствор, содержащий 10 г соли в 60 мл воды, осаждают, добавляя 40 мл концентрированной HCl.

Свойства: светочувствительный карминово-красный кристаллический порошок, растворимый в воде. При нагревании в сушильном шкафу при 90 °C (в течение 5—10 ч) во внутреннюю сферу комплекса вступает хлорид-ион. При этом образуется соль $[(NH_3)_5CrOHCr(NH_3)_4Cl]Cl_4$ — красные кристаллы превращаются в коричнево-фиолетовые. Многоядерное соединение $[(NH_3)_5CrOHCr(NH_3)_4Cl]Cl_4$ под действием HCl распадается на хлоропентаамминхрома(III)хлорид — $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и хлороакватетраамминхрома(III)хлорид — $[Cr(NH_3)_4H_2OCl]Cl_2$.

2.4.5. Координационные соединения элементов V группы

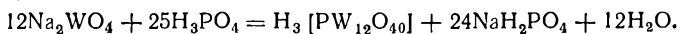
Фосфорновольфрамовая кислота $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ [8]. Препарат можно получить взаимодействием вольфрамовой и фосфорной кислот:



Сначала готовят так называемую активную вольфрамовую кислоту. Растворяют 200 г Na_2WO_4 в 1 л воды, фильтруют и осаждают H_2WO_4 , прибавляя тонкой струей 160 мл HNO_3

($d = 1,40$). Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой ($60 - 75^\circ\text{C}$), затем размешивают с горячей водой и повторно фильтруют. Промывание и фильтрование повторяют многократно до отрицательной реакции промывных вод на NO_3^- (проба с дифениламином). Полученную кислоту немедленно вводят в реакцию, иначе она теряет активность. В трехгорлую колбу вместимостью 3 л, снабженную мешалкой с водяным затвором и обратным холодильником, вносят 2 л воды, активную H_2WO_4 и 5 г H_3PO_4 (в пересчете на 100% - й раствор). Смесь кипятят в течение 6 ч при непрерывном перемешивании, затем упаривают в фарфоровой чашке до $\frac{1}{4}$ объема. Если раствор приобретает синюю окраску, добавляют несколько капель 10%-го раствора H_2O_2 до обесцвечивания. Горячий раствор отсасывают на воронке Бюхнера через фильтр, покрытый слоем активной H_2WO_4 толщиной около 5 мм. Фильтрат упаривают до появления кристаллов, охлаждают и тотчас же отсасывают. Полученная фосфоровольфрамовая кислота содержит примесь H_3PO_4 и для очистки ее перекристаллизовывают. Для этого 58—60 г препарата растворяют в 100 мл воды, фильтруют, упаривают и кристаллизуют, как описано выше. Кристаллы сушат при $60 - 70^\circ\text{C}$. Выход — 33 %. Получают препарат квалификации «ч. д. а.».

Согласно другой методике, в кипящий насыщенный раствор вольфрамата натрия прибавляют H_3PO_4 до кислой реакции на лакмус:

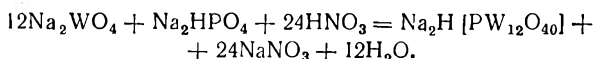


После охлаждения жидкость сильно подкисляют уксусной или соляной кислотой, оставляют на сутки и фильтруют. Если нет фосфорной кислоты, то в раствор, содержащий 200 г Na_2WO_4 и 120 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды, приливают 100 мл H_2SO_4 ($d = 1,84$). В полученном растворе $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ содержится значительное количество сульфата натрия.

С в о й с т в а : светло-желтые блестящие кристаллы, хорошо растворимые в воде. Содержание воды в препарате колеблется обычно в пределах 9 — 17 %. В кислом растворе кислота устойчива. При кипячении со щелочами распадается на фосфат и вольфрамат. Из водного раствора кислоту можно экстрагировать эфиром, с которым она образует жидкое координационное соединение, не растворимое ни в воде, ни в эфире. Раствор кислоты с $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ образует желтый, почти не растворимый в воде осадок.

Гидровольфраматфосфат натрия $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ [8]. В раствор, содержащий 200 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды, приливают 100 мл HNO_3 ($d = 1,40$), при этом осаждается активная

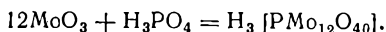
белая модификация H_2WO_4 . Осадок тщательно, но быстро (не больше 1 сут) промывают водой (~ 3 л) до полного удаления ионов NO_3^- (проба с дифениламином и H_2SO_4). Получается бледно-желтая творожистая масса, содержащая $\sim 20\%$ H_2WO_4 . В круглодонную колбу вместимостью 2 л, снабженную механической мешалкой, вносят 500 г влажной H_2WO_4 (100 г чистой H_2WO_4), 7 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ и 1,3 л воды:



Смесь нагревают в течение 3 ч при 50°C , перемешивая, затем оставляют на 15—20 ч. Реакция считается законченной, если отфильтрованная проба жидкости не дает осадка H_2WO_4 при добавлении нескольких капель HCl ($d = 1,12$). Избыток H_2WO_4 отфильтровывают, фильтрат (~ 1 л, $d = 1,02 - 1,03$) упаривают на водяной бане до начала кристаллизации, затем охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат в течение 1,5—2,0 ч на воздухе (или 30 мин при 50°C в сушильном шкафу). Выход — 90 г (60 %).

С в о й с т в а: мелкие белые кристаллы, хорошо растворимые в воде (47,39 % при 20°C). На воздухе кристаллы выветриваются.

Фосфорномолибденовая кислота $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [8]. В колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, вносят 500 мл воды, 640 г MoO_3 и 9,1 г H_3PO_4 (в пересчете на 100 %-й раствор) и смесь кипятят при перемешивании в течение 2 ч:



Раствор должен быть золотисто-желтым; если окраска зеленая, добавляют несколько капель H_2O_2 . Смесь охлаждают, фильтруют от избытка MoO_3 , упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе в течение 2 ч. Выход — 120 г. Полученный препарат квалификации «ч. д. а.» содержит $\sim 20\%$ воды.

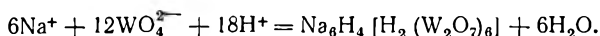
С в о й с т в а: желтые блестящие призматические кристаллы, хорошо растворимые в воде. Препарат необходимо хранить в банке из темного стекла с притертой пробкой.

Гетерополикислоты, содержащие одновременно молибден, вольфрам и ванадий, — $\text{H}_7[\text{PMo}_8\text{W}_2\text{V}_2\text{O}_{41}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_7[\text{PMo}_6\text{W}_4\text{V}_2\text{O}_{41}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_7[\text{PMo}_4\text{W}_6\text{V}_2\text{O}_{41}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_7[\text{PMo}_2\text{W}_8\text{V}_2\text{O}_{41}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [5].

Основные условия синтеза: а) исходные компоненты брать в стехиометрических количествах (соль ванадия брать в двух-

кратном количестве по сравнению с рассчитанным); б) вольфрамат и молибдат необходимо перевести в метасоединения.

Раствор метавольфрамата натрия из вольфрамата получают по реакции



Навеску $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют приблизительно в пятикратном количестве воды при нагревании. К кипящему раствору медленно, по каплям, при энергичном встряхивании добавляют из бюретки 6 н. раствор HCl из расчета 1,5 моль HCl на 1 моль вольфрамата. Образующийся в процессе титрования осадок WO_3 при встряхивании растворяется. При добавлении всего указанного количества HCl образование осадка прекращается.

Молибдат натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворенный в трехкратном количестве воды, таким же путем переводят в метамолибдат. Конечный раствор метамолибдата натрия имеет желтоватую окраску. В табл. 3 приведены количества исходных веществ для синтеза гетерополикислот и количества HCl (1 : 1) для перевода вольфрамата и молибдата в метасоединения. Для каждого синтеза требуется, кроме того, 5 г гидрофосфата натрия.

Таблица 3. Количества исходных веществ для синтеза гетерополикислот

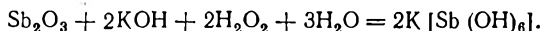
Формула гетерополикислоты	Количество				
	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}, \text{ г}$	6 н. раствора HCl , мл	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}, \text{ г}$	6 н. раствора HCl , мл	$\text{NaVO}_3, \text{ г}$
$\text{H}_7[\text{PMo}_8\text{W}_2\text{V}_2\text{O}_{41}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	9,2	6,9	27,0	27,5	6,8
$\text{H}_7[\text{PMo}_6\text{W}_4\text{V}_2\text{O}_{41}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	18,4	13,8	20,25	20,65	6,8
$\text{H}_7[\text{PMo}_4\text{W}_6\text{V}_2\text{O}_{41}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	27,5	20,7	13,5	13,8	6,8
$\text{H}_7[\text{PMo}_2\text{W}_8\text{V}_2\text{O}_{41}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	36,85	27,65	6,75	6,9	6,8

В горячий раствор метавольфрамата вводят горячий раствор метамолибдата, при этом появляется темно-красная окраска. Смесь кипятят в течение 2 ч в конической колбе вместимостью 300 мл с пришлифованным обратным холодильником. Для извлечения кислоты из раствора соли в него добавляют эфир и по каплям, при перемешивании — H_2SO_4 (1 : 1). Так как реакция образования эфирата экзотермична, следует периодически охлаждать раствор проточной водой. Эфират тетра-

гетерополикислот начинает образовываться при концентрации H_2SO_4 от 1,8 до 2,5 н. Если при доливании кислоты появилась муть, дальнейшее ее прибавление следует прекратить до просветления раствора. Образование эфирата прекращается при концентрации H_2SO_4 от 6,2 до 6,7 н. для первых двух кислот и при 8 — 8,5 н. — для остальных. После отделения эфирата и его гидролиза при слабом нагревании раствор оставляют для кристаллизации.

С в о й с т в а: кислоты хорошо кристаллизуются в виде правильных октаэдров красного цвета с большим количеством молекул воды ($n = 29$ —32 или $n = 34$ —36). Хорошо растворяются в бутиловом и изобутиловом спиртах, ледяной уксусной кислоте, ацетоне.

Гексагидроксостибат калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ [8]. К 31 г Sb_2O_3 и 23 г КОН приливают 10 мл воды; после растворения КОН к раствору при температуре 60 °С в течение 30—40 мин добавляют смесь 200 мл воды с 20 мл пергидроля:



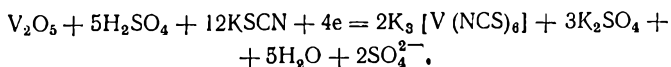
Смесь нагревают в течение некоторого времени на водяной бане и отфильтровывают раствор в предварительно нагретый сосуд. Из прозрачного фильтрата осаждают соль прибавлением 200 мл метанола. Через 12 ч маточный раствор сливают, а осадок несколько раз промывают по методу декантации 50 мл 50 %-го метанола. Густую, частично уже покрывшуюся твердой коркой массу высушивают в реакционном сосуде на водяной бане, после чего массу можно легко измельчить. Выход ~ 75 %.

С в о й с т в а: белый зернистый порошок, плохо растворимый в воде (в холодной воде 0,4 %, в горячей — 1,1 %).

Гексаизороданованадат (III) калия $\text{K}_3[\text{V}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6]. 91 г тонкоизмельченного оксида ванадия (V) смешивают с 250 мл 4 н. раствора H_2SO_4 . В эту суспензию при нагревании пропускают SO_2 до образования прозрачного синего раствора. Для удаления избытка SO_2 раствор затем нагревают до кипения и упаривают до 2/3 первоначального объема.

В стакан помещают в качестве сосуда для электролиза глиняный цилиндр и оба сосуда наполняют раствором до одинакового уровня. Во внешнее пространство вносят пластинку из платины, покрытую платиновой чернью, в качестве катода, во внутреннее — блестящую пластинку из платины в качестве анода. Восстановление V (IV) в V (III) проводят при напряжении на клеммах, равном 10 В, и при силе тока 2—3 А до тех пор, пока жидкость в катодном пространстве не приобретет чисто-зеленый цвет. К полученному раствору приливают

концентрированный раствор KSCN так, чтобы соотношение $V : SCN^-$ составляло 1 : 6:



Образовавшийся раствор красного цвета упаривают на водяной бане, остаток растворяют в возможно меньшем количестве спирта и обрабатывают раствор эфиром до прекращения выпадения K_2SO_4 . Отфильтрованный от этой соли раствор снова упаривают на водяной бане и повторяют операции по выделению препарата. Полученный таким образом остаток перекристаллизовывают при выпаривании из небольшого количества воды и получают кристаллы $K_3[V(NCS)_6] \cdot 2H_2O$.

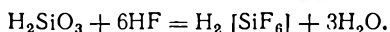
С в о й с т в а: коричнево-красные кристаллические листочки.

Гептафторониобат калия $K_2[NbF_7]$ [6]. В платиновой чашке на водяной бане растворяют Nb_2O_5 в 40 %-м растворе плавиковой кислоты, добавляют раствор $KF \cdot HF$ до образования осадка. Затем смесь охлаждают. Осадок $K_2[NbF_7]$ может быть перекристаллизован из разбавленной плавиковой кислоты. Его отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают в вакууме. Аналогично можно получить соль $K_2[TaF_7]$.

С в о й с т в а: бесцветные блестящие мелкие иглы. Растворимость при 18 °C составляет 8 г в 100 мл воды.

2.4.6. Координационные соединения элементов IV группы

Гексафторокремниевая кислота $H_2[SiF_6]$ [8]. Эту кислоту можно получить при гидролизе тетрафторида кремния, при взаимодействии плавиковой кислоты с оксидом кремния (IV) или с кремниевой кислотой. Для получения $H_2[SiF_6]$ по реакции между H_2SiO_3 и HF в эбонитовый сосуд вместимостью 2 л загружают (под тягой) 1 кг 40 %-го раствора HF и вносят небольшими порциями при перемешивании и температуре не выше 35 °C 300 г H_2SiO_3 , содержащей 70 % SiO_2 , что на 5 % больше стехиометрического количества:



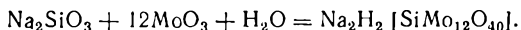
Реакция заканчивается, когда H_2SiO_3 перестанет растворяться. Раствор фильтруют через бумажный фильтр на платиновой или эбонитовой воронке. Фильтрат разбавляют до плотности 1,25 — 1,27 и сливают в парафинированные склянки. Выход — 1,5 кг (90 % по SiO_2 или 78 % по HF).

С в о й с т в а: водные растворы бесцветные и имеют сильноокислую реакцию. Хранят их в парафинированных сосудах. Безводная кислота не известна. При охлаждении концентрированных растворов $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ могут быть получены неустойчивые кристаллогидраты, например $\text{H}_2[\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с температурой плавления 19°C .

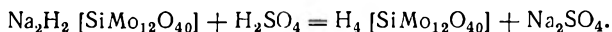
Гексафторосиликат натрия $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ [8]. К раствору, содержащему 66 г Na_2CO_3 в 200 мл воды, приливают небольшими порциями 280 г раствора $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ (90 г в пересчете на безводную кислоту). Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в платиновой чашке при 120°C . Выход ~ 115 г.

С в о й с т в а: белый кристаллический порошок, мало растворимый в воде (0,66 % при 20°C), не растворим в этиловом спирте.

Кремниемолибденовая кислота $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [8]. В раствор, содержащий 8,3 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 450 мл воды, вносят 50 г MoO_3 и кипятят в течение 5 ч в колбе из молибденового стекла, пополняя испаряющуюся воду:



После охлаждения раствор фильтруют и к фильтрату, обычно окрашенному в сине-зеленый цвет соединениями молибдена (V), добавляют 2—3 капли брома до появления золотисто-желтой окраски и кипятят до удаления избытка брома. Затем раствор охлаждают и добавляют 200 мл 2 %-го раствора H_2SO_4 и 200 мл диэтилового эфира (предварительно промытого водой, высушенного и перегнанного). В полученный раствор постепенно приливают 200 мл H_2SO_4 ($d = 1,5$), сначала 4 порции по 25 мл, затем 10 порций по 10 мл:

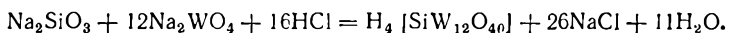


После внесения каждой порции кислоты раствор сильно взбалтывают и дают отстояться. Постепенно начинается расслоение жидкости на три слоя: верхний — избыточный эфир, средний — водный раствор Na_2SO_4 и H_2SO_4 , нижний — эфират комплексной кислоты. Нижний слой отделяют, переносят в колбу Вюрца и отгоняют эфир на водяной бане при 60°C (*огнеопасно!*). Затем повышают температуру до 70°C и выдерживают 30 мин. Полученный темно-синий раствор переливают в фарфоровую чашку, добавляют по каплям (*осторожно!*) 0,5—1,0 мл HNO_3 ; при этом раствор бурно вспенивается и приобретает золотисто-желтую окраску. Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера

и сушат в эксикаторе над H_2SO_4 . Выход — 25—30 г ($\sim 50\%$ по MoO_3).

С в о й с т в а: золотистые кристаллы, хорошо растворимые в воде (66,8 % при 23°C , 79 % при 60°C). Препарат устойчив по отношению к неорганическим кислотам, щелочам, при действии аммиака разлагается. При хранении частично разлагается с образованием молибденовой кислоты; при 70°C разлагается полностью.

Кремниевольфрамовая кислота $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [8]. В раствор 800 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1600 мл воды приливают раствор силиката натрия, содержащий 23 г Na_2SiO_3 . Смесь нагревают до кипения и добавляют к ней по каплям из делительной воронки 500 мл HCl ($d = 1,19$). Первые порции кислоты вызывают образование осадка H_2WO_4 , растворяющегося при дальнейшем нагревании. Когда будет добавлено 150—200 мл HCl , одновременно с H_2WO_4 начинает выделяться и кремниевая кислота. После введения 250 мл HCl количество выпадающего осадка кремниевой и вольфрамовой кислот начинает заметно уменьшаться вследствие комплексобразования:

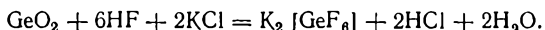


Когда будет израсходовано 440—450 мл HCl , реакция заканчивается, раствор становится прозрачным, осадок при дальнейшем добавлении HCl уже не образуется, но некоторое количество кремниевой кислоты (избыток) остается в виде осадка. Жидкость фильтруют в горячем виде и после охлаждения добавляют диэтиловый эфир и 300 мл HCl ($d = 1,19$). Смесь переносят в делительную воронку и взбалтывают. Образуется три слоя: верхний — избыточный эфир, средний — водный раствор, нижний — эфират комплексной кислоты. Слабожелтоватый маслянистый слой эфирата отделяют и либо отгоняют эфир на водяной бане (*осторожно, огнеопасно!*), либо, что лучше, дают эфиру испариться при комнатной температуре (под тягой, в защищенном от огня месте). Выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и высушивают на воздухе.

С в о й с т в а: желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде (около 70 % при 0°C , 80—85 % при 60°C в пересчете на безводную кислоту) и диэтиловом эфире. При нагревании до 100°C вещество плавится в кристаллизационной воде, при 200°C теряет почти всю воду (кроме двух молекул), образуя тонкий порошок, хорошо растворимый в воде; при $600\text{—}650^\circ\text{C}$ разлагается.

Гексафторогерманат(IV) калия $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$ [6]. В платиновой чашке растворяют 2 части GeO_2 в 12 частях 20 %-го

раствора HF и добавляют 3 части концентрированного раствора KCl:



Жидкость затвердевает в студнеобразную массу, которая при размешивании снова становится жидкой. Выделяется продукт в виде плотной кристаллической муки. Этот осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды, затем спиртом и высушивают.

С в о й с т в а: белый кристаллический порошок с температурой плавления $\sim 730^\circ\text{C}$. Растворимость в воде: 1 г в 155 г воды (при 18°C), в 34 г воды (при 100°C).

Гексагидроксостаннат(IV) натрия $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ [7]. В коническую колбу к 5—6 мл SnCl_4 прибавляют 40—50 мл 5—8 %-го раствора HCl. Смесь нейтрализуют раствором NaOH (не содержащим карбонатов) по метиловому оранжевому. Выпавший осадок оловянной кислоты отфильтровывают, промывают водой и переносят шпателем в фарфоровую чашку или в стакан. К осадку добавляют небольшими порциями концентрированный раствор NaOH, нагретый до 100°C . После растворения оловянной кислоты из раствора начинает кристаллизоваться продукт состава $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. Через некоторое время его быстро отфильтровывают на воронке с пористым стеклянным фильтром, промывают 25—30 %-м раствором NaOH, затем несколько раз спиртом, эфиром и высушивают.

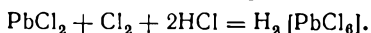
С в о й с т в а: бесцветный кристаллический порошок, легко растворимый в воде; под действием CO_2 легко разлагается. Хранят его в запаянных ампулах.

Гексахлоростаннат(IV) аммония (или калия) $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ ($\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$) [6]. Безводный SnCl_4 растворяют в почти равном по массе количестве воды и добавляют избыток 50 %-го насыщенного раствора KCl или NH_4Cl . При охлаждении выделяются белые кристаллы $\text{M}_2[\text{SnCl}_6]$. Для полного осаждения кристаллов смесь оставляют на некоторое время на льду, затем отсасывают кристаллы на холоду. Их промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на глиняных тарелках в эксикаторе.

С в о й с т в а: белые кристаллические вещества, устойчивые на воздухе. Обе соли хорошо растворимы в воде, из разбавленных растворов при кипячении выпадает осадок $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Гексахлороплюмбат(IV) калия $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$ [7]. Сначала приготавливают раствор $\text{H}_2[\text{PbCl}_6]$. Для этого 6 г PbCl_2 растирают в ступке с концентрированной HCl и переносят суспензию в стакан. Остаток в ступке еще несколько раз обрабаты-

вают HCl , растирают и переносят в стакан. Общий объем израсходованной кислоты должен составить 120 мл. Суспензию охлаждают льдом и пропускают через нее слабый ток хлора:



Для ускорения перехода PbCl_2 в раствор реакцию смесь следует перемешивать. После того как весь PbCl_2 (или большая его часть) перейдет в раствор, жидкость фильтруют через стеклянный фильтр, к охлажденному льдом фильтрату прибавляют охлажденный примерно до 0°C раствор 3 г KCl в 40 мл воды. В смесь пропускают хлороводород, предварительно охлажденный пропусканием через U-образную трубку со льдом. После выделения осадка $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$ прекращают пропускать хлороводород, осадок быстро отсасывают, промывают небольшим количеством холодной концентрированной HCl и отжимают между листами фильтровальной бумаги.

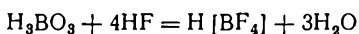
С в о й с т в а : мелкокристаллический порошок лимонно-желтого цвета. На воздухе под действием влаги постепенно разлагается с выделением PbO_2 . Хранят его в запаянных ампулах.

Триодоплюмбат (II) калия $\text{K}[\text{PbI}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7]. Приготавливают растворы 4 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в 15 мл воды и 15 г KI в 15 мл воды. Растворы нагревают и смешивают. Сначала осаждается PbI_2 желтого цвета. При охлаждении осадок PbI_2 постепенно исчезает, со временем появляется светло-желтый осадок $\text{K}[\text{PbI}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. После сильного охлаждения раствора кристаллы отсасывают и отжимают между листами фильтровальной бумаги. Соль сушат в вакуум-эксикаторе; хранят в запаянных ампулах.

С в о й с т в а : светло-желтые игольчатые кристаллы, устойчивые на воздухе. При сильном высушивании в эксикаторе теряют кристаллизационную воду с образованием белого порошкообразного $\text{K}[\text{PbI}_3]$, который на влажном воздухе желтеет с выделением PbI_2 . Температура плавления $\text{K}[\text{PbI}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна 349°C . Соль частично гидролизуетсся с образованием PbI_2 , легко растворяется в ацетоне.

2.4.7. Координационные соединения элементов III группы

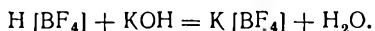
Тетрафтороборная кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$ [6]. В платиновой, железной или медной чашке к 70—80 %-му раствору HF добавляют небольшими порциями H_3BO_3 , взятую в небольшом избытке по сравнению с теоретически рассчитанным количеством:



Реакция взаимодействия между исходными веществами протекает с сильным выделением теплоты. В конце реакции на дне сосуда образуется осадок борной кислоты. Раствор тетрафтороборной кислоты декантируют с осадка.

С в о й с т в а: бесцветная жидкость; при нагревании с водой подвергается гидролизу с образованием оксофтороборных кислот; *ядовита*. Раствор тетрафтороборной кислоты при комнатной температуре устойчив и не действует на стекло.

Тетрафтороборат калия $K[BF_4]$ [6]. В платиновую чашку вносят 100 г 45 %-го раствора HF, охлаждают до 0 °С и вносят небольшими порциями, с интервалами в несколько минут 35,5 г растертой борной кислоты. Смесь оставляют на 5—6 ч при комнатной температуре, при этом образуется тетрафтороборная кислота. Затем чашку с раствором снова охлаждают до 0 °С и к нему медленно, при непрерывном перемешивании добавляют 5 н. раствор КОН до щелочной реакции по метиловому оранжевому (около 115 мл):



Раствор выдерживают при 0 °С до полного выделения кристаллов соли, которые отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз холодной водой, затем этиловым спиртом и, наконец, диэтиловым эфиром. Выход — 62—67 г (86—93 %).

С в о й с т в а: бесцветные кристаллы, мало растворимые в воде (0,44 % при 20 °С; 6,3 % при 100 °С), не растворимые в этиловом спирте при комнатной температуре. Температура плавления 529,5 °С.

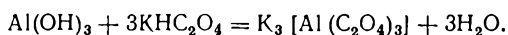
Гексафтороалюминат аммония $(NH_4)_3[AlF_6]$ [6]. В платиновой чашке готовят концентрированный раствор NH_4F в теплой воде. Затем к раствору отдельными порциями, при перемешивании прибавляют свежесозаженный и хорошо промытый $Al(OH)_3$.

Окончание реакции определяют по прекращению растворения $Al(OH)_3$. Для более быстрого растворения $Al(OH)_3$ к взвеси добавляют немного NH_4F . Полученный раствор выпаривают до образования студенистого осадка, который отфильтровывают на обычном фильтре, промывают спиртом и высушивают при 105 °С.

С в о й с т в а: белый мелкокристаллический порошок, легко растворимый в воде; на воздухе устойчив.

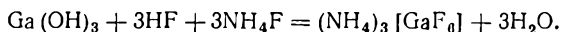
Триоксалоалюминат калия $K_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ [4]. Раствор 67 г (0,1 моль/л) соли $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ обрабатывают раствором, содержащим 24 г NaOH. Гидроксид алюминия отфильтровывают, промывают и кипятят с раствором 76,8 г

гидрооксалата калия (или смеси 55,2 г $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ и 37,8 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) приблизительно в 800 мл воды:



Нерастворившуюся часть $Al(OH)_3$ отфильтровывают и фильтрат упаривают до начала кристаллизации. Выход почти количественный.

Гексафторогаллат аммония $(NH_4)_3[GaF_6]$ [6]. В платиновой чашке растворяют 2 г $Ga(OH)_3$ в 40 %-м растворе HF и выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в минимальном количестве воды и добавляют насыщенный на холоду водный раствор 6 г NH_4F :



Тотчас же выпадают кристаллы соли $(NH_4)_3[GaF_6]$.

С в о й с т в а: бесцветное кристаллическое вещество; при нагревании на воздухе переходит в Ga_2O_3 .

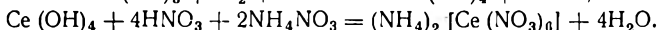
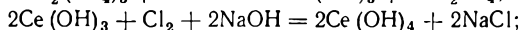
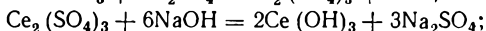
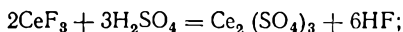
Гексафтороиндат аммония $(NH_4)_3[InF_6]$ [6]. В платиновой чашке растворяют 2 г $In(OH)_3$ в 40 %-м растворе HF и выпаривают почти досуха. Затем продукт растворяют в минимальном количестве воды, прибавляют насыщенный на холоду водный раствор 6 г NH_4F и упаривают смесь до начала выделения кристаллов $(NH_4)_3[InF_6]$.

С в о й с т в а: бесцветное кристаллическое вещество, при нагревании в вакууме распадается с образованием InN .

Гексахлороталлат(III) калия $K_3[TlCl_6] \cdot 2H_2O$ [6]. Смесь, состоящую из $TlCl$ и $KClO_3$ в молярном соотношении 1 : 3, обрабатывают концентрированной HCl, взятой в избытке. Раствор упаривают до начала кристаллизации препарата.

С в о й с т в а: бесцветное кристаллическое вещество, которое при нагревании до 150 °C теряет кристаллизационную воду.

Гексанитратоцеррат(IV) аммония $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ [8]. Препарат квалификации «ч. д. а.» можно получить по методике, основанной на реакциях:



В платиновую чашку вместимостью 250 мл вносят 85 г фторидов редких земель (цериевой группы) и 50 мл воды. Смесь нагревают (*под тягой*) на песочной бане и постепенно, при перемешивании платиновым шпателем (*работать в резиновых перчатках!*) приливают 150 мл H_2SO_4 ($d = 1,84$). Масса

вспучивается в результате выделения HF . Смесь нагревают на песочной бане еще в течение 10—15 ч, изредка перемешивая, до начала выделения белых паров SO_3 . После охлаждения смесь переносят в фарфоровый стакан с 750 мл теплой воды, смывая остатки смеси 250 мл воды. Затем смесь перемешивают мешалкой в течение 2 ч, дают отстояться и фильтруют через двойной фильтр. Все указанные выше операции проводят три раза.

Полученный раствор сливают вместе (~ 3 л), нагревают до 70—80 °С и приливают раствор 600 г NaOH в 1 л воды до сильнощелочной реакции на лакмус (вначале выпадает белый, затем серый осадок). После отстаивания жидкость декантируют и осадок промывают декантацией горячей водой до удаления ионов SO_4^{2-} . Влажный осадок гидроксидов вносят в большой фарфоровый стакан, добавляют раствор 50 г NaOH в 2—3 л воды, перемешивают механической мешалкой и пропускают (под тягой) 300—350 г хлора (~ 100 л) при 20—25 °С. Затем для удаления растворенного хлора через суспензию продувают воздух и нагревают ее на водяной бане в течение 2—3 ч до полного исчезновения запаха хлора. После отстаивания осадок декантируют водой до отрицательной реакции промывных вод на ионы Cl^- , затем отсасывают на воронке Бюхнера. Осадок (~ 200 г) переносят в фарфоровую чашку и растворяют в 250 мл HNO_3 ($d = 1,40$). Образовавшийся темно-красный раствор упаривают до сиропообразного состояния (до 300 мл), затем вносят 180—200 г кристаллического NH_4NO_3 , снова упаривают до получения кристаллической кашицы и охлаждают. Выпавшие кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают два раза HNO_3 ($d = 1,40$) порциями по 10—20 мл, растворяют в 200 мл воды, приливают 25 мл HNO_3 и фильтруют через двойной складчатый фильтр. Фильтрат упаривают до получения кристаллической кашицы (до 1/3 объема) и охлаждают. Соль отсасывают на воронке Бюхнера и промывают два раза HNO_3 (по 10 мл). Маточный раствор вместе с промывными водами упаривают до консистенции кашицы и после охлаждения выпавшие кристаллы отделяют. Всего получают 150—175 г соли. Ее еще раз перекристаллизовывают, как указано выше, и сушат при 75—85 °С. Выход 130—150 г препарата с содержанием 99,5 % $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.

С в о й с т в а: оранжево-красные кристаллы, хорошо растворимые в воде (58,49 % при 25 °С) и этиловом спирте.

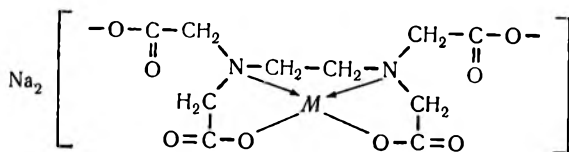
Тетраоксалатоуранат(IV) калия $\text{K}_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [4]. В 20 мл воды вносят 5 г $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, затем прибавляют 6 г $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды. Смесь нагревают на водя-

ной бане в течение 1 ч, затем после охлаждения темно-зеленый фильтрат обрабатывают 200 мл абсолютного спирта, который прибавляют по каплям из делительной воронки, перемешивая смесь. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают несколько раз абсолютным спиртом, затем эфиром. Во избежание окисления соли ее хранят в эксикаторе над P_2O_5 .

С в о й с т в а: светло-зеленые кристаллы, растворимые в воде (при 17 °С растворяется 21,73 г соли в 100 г воды); соль мало растворима в смесях спирта с водой. Нагревание твердой соли при 200 °С в течение нескольких часов приводит к образованию моногидрата $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot H_2O$.

2.4.8. Координационные соединения металлов II группы

Трилонаты Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} [5]. Соли металлов II группы, взаимодействуя с трилоном Б в водном растворе, образуют растворимые внутрикомплексные соединения:



где M — ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и других металлов (II). Для их получения к водной суспензии трилона Б (4,4 г) постепенно прибавляют 0,02 н. раствор NaOH до полного растворения соли. В полученный раствор вносят карбонат металла, внутрикомплексную соль которого получают (для приготовления цинкового соединения берут оксид цинка). Смесь кипятят в течение 40—50 мин, после чего в горячем виде фильтруют через стеклянный фильтр. Фильтрат упаривают на водяной бане до образования сиропообразной массы, охлаждают, добавляют метиловый спирт и оставляют стоять до появления осадка. Затем осадок отфильтровывают, промывают водно-спиртовой смесью, спиртом, эфиром и высушивают в сушильном шкафу при 50—80 °С.

С в о й с т в а: белые кристаллы, хорошо растворимые в воде, незначительно в спирте и практически не растворимые в эфире и бензоле. Водные растворы соединений дают щелочную реакцию на лакмус. Прибавление оксалата аммония не вызывает образования осадка.

Тетрафторобериллат аммония $(NH_4)_2[BeF_4]$ [6]. В горячий раствор NH_4F вносят порциями $Be(OH)_2$. При выпаривании

и охлаждении из почти насыщенного прозрачного раствора очень быстро выпадают кристаллы. Их отсасывают, промывают небольшим количеством разбавленного спирта и высушивают при 105 °С.

С в о й с т в а: бесцветная кристаллическая масса; при нагревании растрескивается, затем плавится, выделяя пары NH_4F .

Тетрахлороцинкат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$ [6]. В 29 мл воды при нагревании растворяют 70 г безводного ZnCl_2 и 30 г NH_4Cl . При охлаждении раствора выпадает кристаллический осадок, который отсасывают на воронке с пористым стеклянным фильтром, высушивают между листами фильтровальной бумаги и запаивают в ампулу.

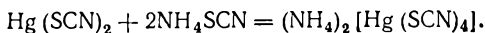
С в о й с т в а: блестящие бесцветные листочки; под действием воды соль разлагается. Температура плавления 150 °С.

Тетраиодомеркурат(II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7]. В 10 мл воды растворяют 16 г KI , раствор нагревают и растворяют в нем до насыщения свежеприготовленный HgI_2 . Затем раствор отфильтровывают и ставят на кристаллизацию в вакуум-эксикатор. Полученную кристаллическую массу отсасывают от раствора и сушат в эксикаторе над H_2SO_4 , но не слишком долго, поскольку соль может обезводиться.

С в о й с т в а: кристаллическое вещество бледно-желтого цвета. Щелочной раствор этого соединения называется реактивом Несслера и применяется в аналитической практике для обнаружения аммиака и его солей.

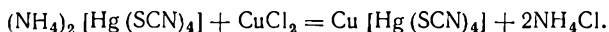
Тетрароданомеркурат(II) калия (или аммония) $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ [9]. К 6,4 г $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ добавляют 4 г KSCN , растворенного в 20 мл кипящей воды. Раствор некоторое время нагревают, затем охлаждают и отфильтровывают от возможного осадка HgS . Фильтрат упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Иногда весь раствор застывает в белую кристаллическую массу. В этом случае продукт растирают и высушивают в эксикаторе над P_2O_5 или концентрированной H_2SO_4 .

Аналогично готовят тетрароданомеркурат(II) аммония. Исходные вещества — роданиды ртути $(\text{Hg}(\text{SCN})_2)$ и аммония (NH_4SCN) берут в соответствии с уравнением реакции



С в о й с т в а: белые, хорошо растворимые в воде вещества. На воздухе устойчивы. Если на раствор $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ или $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ подействовать раствором растворимой

соли двухвалентного металла (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и т. п.), образуются плохо растворимые в воде соединения, например:



На воздухе все соли устойчивы.

Триодомеркурат(II) калия $\text{K}[\text{HgI}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6]. В 14 мл горячей воды растворяют 4,1 г KI . Затем к раствору порциями добавляют 5,9 г HgI_2 . Раствор фильтруют и охлаждают. Из охлажденной жидкости кристаллизуется соль $\text{K}[\text{HgI}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Выход — 9 г.

С в о й с т в а: светло-желтые кристаллические иглы. В воде разлагаются с выделением HgI_2 . Соль растворима в растворе KI . При нагревании сухой соли отгоняется HgI_2 .

2.4.9. Координационные соединения металлов I группы

Гликоколят меди $\text{Cu} (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5] относят к внутрикомплексным соединениям. Его можно получить в виде игольчатой или пластинчатой модификаций.

Для получения соли игольчатой модификации свежееосажденный $\text{Cu} (\text{OH})_2$, взятый в избытке, растворяют в растворе гликоколя. Гидроксид меди получают смешиванием растворов $\text{Ba} (\text{OH})_2$ и CuSO_4 в таких соотношениях, чтобы полученный раствор перестал давать щелочную реакцию на лакмус. Водную суспензию $\text{Cu} (\text{OH})_2$ с примесью BaSO_4 нагревают в течение нескольких часов на водяной бане с раствором гликоколя, затем кипятят на протяжении 30 мин. Осадок BaSO_4 и избыточный $\text{Cu} (\text{OH})_2$ отфильтровывают, а темно-синий фильтрат упаривают до начала кристаллизации. Из охлажденного раствора выпадают кристаллы в виде бледно-голубых игл.

Гликоколят меди пластинчатой модификации образуется при кипячении его игольчатой модификации в количестве воды, недостаточном для полного растворения соли. Для этого готовят кашичу из 2—3 г соли и 7—10 г воды. При нагревании этой массы в колбе наблюдается переход нерастворившихся игл в пластинки темно-синего цвета. Наблюдения взятого образца под микроскопом показывают, какая часть игл превратилась в пластинки. Если еще остаются иглы, массу продолжают нагревать, пока во взятой пробе под микроскопом не окажется игл. Убедившись в полном превращении одной модификации в другую, быстро переводят всю массу на предварительно прогретый горячей водой стеклянный фильтр и отсасывают раствор. Полученные на фильтре пластинки промывают 1—2 раза холодной водой и несколько раз спиртом. Препарат высушивают при температуре 40—50 °С.

С в о й с т в а : растворимость при 25 °С соли игольчатой модификации — 0,0393 моль/л, пластинчатой — 0,0246 моль/л. При 105 °С соль игольчатой модификации не обезвоживается. Обезвоживание вызывается продолжительным высушиванием при температуре свыше 130 °С (иногда наблюдается частичное разложение). При 105 °С пластинчатая модификация легко обезвоживается за 1—2 ч. В результате перекристаллизации обеих форм из раствора в первую очередь выделяется игольчатая модификация. Обе модификации в водном растворе практически неэлектролиты. Действие на растворы гликоколята меди кислот HCl или H₂SO₄ вызывают изменение синей окраски раствора до бледно-голубой, характерной для гидратированного иона меди. При действии водного раствора аммиака синяя окраска раствора усиливается; это связано с образованием иона [Cu (NH₃)₄]²⁺.

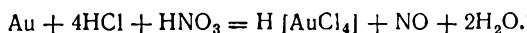
Тетраамминмеди(II) гидроксид [Cu (NH₃)₄] (OH)₂ [7]. Чистую медную проволоку или стружки помещают в колбу и заливают концентрированным раствором аммиака. Через раствор пропускают в течение нескольких часов воздух, очищенный от CO₂ (для этого его предварительно пропускают через промывалку с раствором NaOH и через колонку с натронной известью). Полученный темно-синий раствор выпаривают в фарфоровой чашке на открытом пламени, затем переливают в колбу и выпаривают при 60—70 °С, пропуская в колбу слабый ток аммиака (нагревают концентрированный раствор аммиака). Выпавшие кристаллы отсасывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Продукт необходимо хранить в плотно закрытой склянке или запаянной ампуле.

С в о й с т в а : кристаллы синего цвета.

Тетраамминмеди(II)сульфат [Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O [6]. К 15 мл концентрированного раствора аммиака добавляют 10 мл воды и растворяют в нем 10 г порошкообразного медного купороса. К раствору прибавляют 15—20 мл спирта и смесь охлаждают. Выпавшие при этом кристаллы отфильтровывают, промывают смесью спирта с раствором аммиака, затем смесью спирта с эфиром и высушивают при 50—60 °С.

С в о й с т в а : темно-синий кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде (18,5 г в 100 г воды при 21,5 °С); на воздухе устойчив. При нагревании до 120 °С разлагается с выделением воды и аммиака.

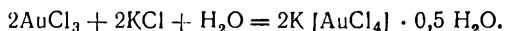
Тетрахлорозолотая кислота H[AuCl₄]·4H₂O [8]. Растворяют (под тягой) 9,6 г чистого золота в смеси 32 мл HCl (*d* = 1,19), 6,5 мл HNO₃ (*d* = 1,40) и 32 мл воды:



Раствор упаривают до консистенции сиропа, добавляют 2—3 капли HCl и снова упаривают. Добавление кислоты и упаривание повторяют 3—4 раза, при последнем упаривании через жидкость медленно пропускают струю хлора. Смесь охлаждают при непрерывном перемешивании. Полученный порошок $\text{H[AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сушат в эксикаторе над H_2SO_4 . Выход — 19 г.

С в о й с т в а: оранжево-желтые гигроскопические кристаллы с температурой плавления 196°C ; хорошо растворимы в воде и этиловом спирте.

Тетрахлороаурат калия $\text{K[AuCl}_4] \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ [6]. Водный раствор AuCl_3 , содержащий значительное количество HCl , или водный раствор $\text{H[AuCl}_4]$ обрабатывают теоретически рассчитанным количеством концентрированного раствора KCl и смесь выпаривают над концентрированной H_2SO_4 или при небольшом нагревании:



С в о й с т в а: светло-желтые кристаллы в виде игл, устойчивые на воздухе. Растворимы в воде и спирте, не растворимы в эфире. При нагревании до 100°C теряют кристаллизационную воду.

2.4.10. Синтез соединений серебра с анионом в качестве центра координации

$[\text{Ag}_2\text{X}]\text{NO}_3$ (где X — ионы Cl^- , Br^- , I^-). Галогениды серебра (AgCl , AgBr , AgI) растворяют до насыщения в горячих концентрированных растворах AgNO_3 . После отделения твердой фазы растворы охлаждают. При охлаждении выделяются белые, довольно устойчивые соединения $[\text{Ag}_2\text{X}]\text{NO}_3$.

С в о й с т в а: при растворении в воде разлагаются с выделением галогенида серебра.

$[\text{Ag}_3\text{I}](\text{NO}_3)_2$. Растворяют AgI при комнатной температуре в очень концентрированном водном растворе AgNO_3 до насыщения. Осторожно прибавляют к раствору трехкратное количество воды. При выдерживании раствора в течение нескольких дней выделяются кристаллы длиной 1—3 мм.

С в о й с т в а: устойчивые белые кристаллы с температурой плавления $119,1^\circ\text{C}$; водой разлагаются; при 20°C $d = 5,042$.

2.5. СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НЕВОДНЫХ СРЕД

Диизороданобис(гексаметилфосфортриамид)кобальт
[Co(HMPA)₂(NCS)₂] [10]. Нитрат кобальта растворяют в ацетоне и к полученному раствору приливают концентрированный ацетоновый раствор роданида калия в мольном соотношении 1 : 2. После отделения нитрата калия к фильтрату приливают гексаметилфосфортриамид OP[N(CH₃)₂]₃ (HMPA) из расчета 2 моль HMPA на 1 моль Co(SCN)₂. Полученный раствор ставят на кристаллизацию в вакуум-эксикатор и через некоторое время отфильтровывают образовавшиеся кристаллы.

С в о й с т в а : синие кристаллы, растворимые в спирте, ацетоне, воде; на воздухе довольно устойчивы.

Диизороданобис(гексаметилфосфортриамид)марганец
[Mn(HMPA)₂(NCS)₂] [10]. Нитрат марганца (II) растворяют в ацетоне и к полученному раствору добавляют ацетоновый раствор роданида калия в мольном соотношении 1 : 2. Выпавший осадок нитрата калия отфильтровывают и к фильтрату добавляют гексаметилфосфортриамид в мольном соотношении 1 : 2. Раствор повторно фильтруют и ставят в вакуум-эксикатор с хлоридом кальция. Из концентрированного раствора выделяются кристаллы координационной соли. Выход — 60 %.

С в о й с т в а : мелкие желтоватые кристаллы, растворимые в воде, ацетоне, спиртах, не растворимы в эфире, бензоле, четыреххлористом углеороде.

Диселеноцианатобис(гексаметилфосфортриамид)марганец
[Mn(HMPA)₂(NCSe)₂] [11]. К ацетоновому раствору нитрата марганца, предварительно обезвоженного отгонкой азеотропной смеси бензол — этанол — вода, прибавляют вначале HMPA (около 2,5 моль на 1 моль соли марганца), а затем ацетоновый раствор KSeCN (соотношение Mn(II) : SeCN⁻ = 1 : 2). После отделения нитрата калия раствор упаривают при комнатной температуре в вакууме до начала кристаллизации.

С в о й с т в а : мелкие желтоватые кристаллы, растворимые в ацетоне, спирте, воде.

Триизороданотрис(гексаметилфосфортриамид)хром
[Cr(HMPA)₃(NCS)₃] [12]. Безводный CrCl₃ растворяют в ацетоне, кипятя его в присутствии металлического цинка. К полученному раствору приливают концентрированный ацетоновый раствор KSCN в мольном соотношении 1 : 3. После отделения KCl к фильтрату приливают гексаметилфосфортриамид из расчета 3 моль HMPA на 1 моль Cr(SCN)₃ и смесь кипятят с обратным холодильником в течение 3—4 ч. Затем

часть растворителя отгоняют, а раствор охлаждают. При этом выделяется соль $[\text{Cr}(\text{HMPA})_3(\text{NCS})_3]$.

С в о й с т в а : мелкие иглообразные кристаллы зеленого цвета. Соединение плохо растворимо в воде, спирте; на воздухе довольно устойчиво.

Тризороданотрис(гексаметилфосфортриамид)лантан $[\text{La}(\text{HMPA})_3(\text{NCS})_3]$ [12]. Хлорид лантана растворяют в метаноле и приливают концентрированный метанольный раствор KSCN в мольном соотношении 1 : 3. После отделения KCl к фильтрату приливают гексаметилфосфортриамид из расчета 3 моль HMPA на 1 моль $\text{La}(\text{SCN})_3$. После упаривания раствора выделяется соединение $[\text{La}(\text{HMPA})_3(\text{NCS})_3]$. Если брать мольное соотношение $\text{La}(\text{SCN})_3 : \text{HMPA} = 1 : 6$, то из раствора выделяется соль $[\text{La}(\text{HMPA})_4(\text{NCS})_3]$.

С в о й с т в а : обе соли представляют собой крупные бесцветные кристаллы, растворимые в воде, ацетоне; на воздухе довольно устойчивы.

Тризороданотетракис(гексаметилфосфортриамид)европий $[\text{Eu}(\text{HMPA})_4(\text{NCS})_3]$ [13]. К ацетоновому раствору нитрата европия добавляют ацетоновый раствор роданида калия в мольном соотношении 1 : 3. Выпавший осадок KNO_3 отфильтровывают и к фильтрату приливают HMPA в мольном соотношении $\text{Eu} : \text{HMPA} = 1 : 4$. Раствор повторно фильтруют и фильтрат упаривают в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция. Из раствора кристаллизуется получаемое соединение, которое перекристаллизовывают из толуола. Выход — около 60 %.

С в о й с т в а : белое кристаллическое вещество, растворимое в воде, спиртах, ацетоне, не растворимо в бензоле и четыреххлористом углероде.

Аналогично получают соединения общего состава $[\text{M}(\text{HMPA})_4(\text{NCS})_3]$ для других лантаноидов (где M — Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu).

Тризороданотрис(гексаметилфосфортриамид)празеодим $[\text{Pr}(\text{HMPA})_3(\text{NCS})_3]$ [13]. Обменной реакцией между нитратом празеодима и роданидом калия в этаноле получают этанольный раствор роданида празеодима. Выпавший осадок KNO_3 отфильтровывают и к фильтрату добавляют гексаметилфосфортриамид в мольном соотношении $\text{Pr} : \text{HMPA} = 1 : 3$. Раствор фильтруют и фильтрат упаривают в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход — около 50 %.

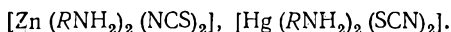
С в о й с т в а : кристаллическое вещество зеленоватого цвета, растворимое в воде, спиртах, ацетоне, не растворимо в бензоле и четыреххлористом углероде.

Аналогично получают координационные соединения общего состава $[M(\text{HMPA})_3(\text{NCS})_3]$ для других лантаноидов — Nd, Sm, Eu, Yb.

Диизороданодинаминкадмий $[\text{Cd}(\text{RNH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ (где $R = \text{CH}_3^-$, C_2H_5^- , $n\text{-C}_3\text{H}_7^-$, $n\text{-C}_4\text{H}_9^-$) [14]. Для получения роданида кадмия смешивают ацетоновые растворы $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и KSCN в мольном соотношении 1 : 2. После отделения KNO_3 раствор ставят на кристаллизацию. Полученную соль $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ перекристаллизовывают из спирта. Затем роданид кадмия обрабатывают 25 %-м спиртовым раствором метиламина или 50 %-ми спиртовыми растворами других аминов до полного растворения осадка. Раствор фильтруют, а затем ставят в вакуум-эксикатор на кристаллизацию.

С в о й с т в а: соединения $[\text{Cd}(\text{RNH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ представляют собой белые порошки, растворимые в ацетоне, плохо растворимые в спирте, воде. На воздухе со временем разлагаются.

Аналогично получают производные цинка и ртути состава



Гексародановисмутаты(III) тетраалкиламмония $[\text{R}_4\text{N}]_3\text{Bi}(\text{SCN})_6$ (где $R = \text{CH}_3^-$, C_2H_5^- , $n\text{-C}_4\text{H}_9^-$) [15]. Готовят ацетоновые растворы BiCl_3 и NaSCN. При их сливании (в соотношении компонентов 1 : 3) в растворе образуется $\text{Bi}(\text{SCN})_3$, а в осадок выпадает NaCl, который отфильтровывают. Затем готовят спиртовые растворы $[\text{R}_4\text{N}]\text{Br}$ и KSCN, при взаимодействии которых образуются $[\text{R}_4\text{N}]\text{SCN}$, а в осадок выпадает бромид калия. Для синтеза координационных солей смешивают ацетоновые растворы $\text{Bi}(\text{SCN})_3$ и $[\text{R}_4\text{N}]\text{SCN}$ в соотношении компонентов 1 : 3. При кристаллизации выпадают осадки.

С в о й с т в а: соль $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ выделяется в виде оранжево-желтых кристаллов; соли $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ и $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ — соответственно оранжевых и желтых.

Диизороданотетраakis(диметилсульфоксид)марганец $[\text{Mn}(\text{DMSO})_4(\text{NCS})_2]$ [16]. Синтез препарата проводят в метаноле, предварительно тщательно очищенном. К раствору нитрата марганца приливают раствор роданида калия в мольном соотношении компонентов 1 : 2. После отделения осадка нитрата калия к раствору добавляют диметилсульфоксид ($\text{OS}(\text{CH}_3)_2 - \text{DMSO}$) (примерно 6 моль на 1 моль нитрата марганца (II)). Полученную смесь ставят на кристаллизацию в вакуум-эксикатор над хлоридом кальция. Через сутки выпадают кристаллы, которые отделяют от маточного раствора,

промывают ацетоном и эфиром и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Свойства: кристаллы с розовым оттенком, хорошо растворимые в воде, ацетоне и метаноле; не растворяются в эфире и бензоле. На воздухе довольно устойчивы, в закрытом сосуде сохраняются сравнительно долго.

По вышеописанной методике получают также соли $[\text{Ni}(\text{DMSO})_4(\text{NCS})_2]$ (порошок светло-зеленого цвета), $[\text{Zn}(\text{DMSO})_4(\text{NCS})_2]$ (бесцветные кристаллы).

Тетраизороданобис(дипиридил) цирконий $[\text{ZrDipy}_2(\text{NCS})_4]$ [17]. Исходные вещества для синтеза — ZrCl_4 , высушенный KSCN и 2,2'-дипиридил. Учитывая склонность соединений циркония к гидролизу, всю препаративную работу проводят в токе сухого аргона, используя свежеперегнанные тетрагидрофуран и ацетонитрил.

Для синтеза готовят раствор ZrCl_4 в сильно охлажденном тетрагидрофуране. К нему приливают раствор роданида калия в ацетонитриле в мольном соотношении $\text{ZrCl}_4 : \text{KSCN} = 1 : 6$. Для полноты протекания реакции смесь при непрерывном перемешивании нагревают до 60°C в токе сухого аргона в течение 6 ч, затем после охлаждения отделяют выпавший осадок KCl . К раствору роданида циркония при помешивании приливают раствор 2,2'-дипиридила до мольного соотношения $\text{Zr}(\text{SCN})_4 : \text{Dipy} = 1 : 2$. Выпавший при этом небольшой осадок отфильтровывают, а раствор упаривают под вакуумом в токе аргона до выделения координационной соли. Кристаллы отделяют, промывают сухими тетрагидрофураном, метанолом и диэтиловым эфиром. Аналогично можно получить соединение $[\text{HfDipy}_2(\text{NCS})_4]$.

Свойства: мелкокристаллический порошок бледно-розового цвета, растворимый в полярных растворителях.

Гексароданоплюмбат(II) калия $\text{K}_4[\text{Pb}(\text{SCN})_6]$ [18]. Приготовленный обменной реакцией между водными растворами $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KSCN роданид свинца растворяют в 0,8 М ацетонном растворе KSCN до насыщения. После отделения избытка $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ раствор ставят на кристаллизацию в вакуум-эксикатор. Через несколько дней образуются чешуйчатые кристаллы $\text{K}_4[\text{Pb}(\text{SCN})_6]$.

Свойства: соль растворима в ацетоне; разлагается водой, метанолом с образованием $\text{Pb}(\text{SCN})_2$.

Трироданокупрат(I) калия $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{SCN})_3]$ [19]. К концентрированному ацетонному раствору KSCN прибавляют сухой CuSCN так, чтобы соотношение компонентов было равным $3 : 1$. После фильтрования раствор ставят на кристаллизацию. В случае образования мелкокристаллического коричневого

осадка его отделяют, а раствор ставят для дальнейшей кристаллизации. Через некоторое время выделяются кристаллы $K_2[Cu(SCN)_3]$, которые отделяют от маточного раствора, слегка промывают ацетоном и высушивают в эксикаторе.

С в о й с т в а: прозрачные бесцветные кристаллы, растворимые в ацетоне; водой разлагаются с образованием $CuSCN$.

Дироданоаргентат(І) калия $K[Ag(SCN)_2]$ [20]. 0,8 М ацетоновый раствор $KSCN$ насыщают при комнатной температуре $AgSCN$. После отделения твердой фазы раствор ставят на кристаллизацию в эксикатор. Через 2—3 сут образуется осадок, который отделяют от маточного раствора, промывают безводным ацетоном и высушивают. Состав соединения — $K[Ag(SCN)_2] \cdot 3(CH_3)_2CO$.

С в о й с т в а: бесцветные шелковистые кристаллы; разлагаются водой, на воздухе быстро выветриваются, теряя ацетон.

Трис(этилендиамин)хрома(ІІІ)хлорид $[CrEn_3]Cl_3 \cdot 2H_2O$ [5]. В колбу на 250 мл со шлифом помещают 20 г безводного $CrCl_3$. Добавляют 25 г этилендиамина, высушенного над гидроксидом натрия и перегнанного над металлическим натрием, в 150 мл абсолютного эфира. Эфир медленно отгоняют на водяной бане, при этом осадок со временем темнеет. После полного удаления эфира колбу закрывают сухой трубкой, заполненной натронной известью. Смесь с заметно уже прореагировавшим $CrCl_3$ начинает под действием тепла бурлить и примерно через 30 мин колба заполняется коричнево-желтой мелкокристаллической массой. После охлаждения продукт реакции растворяют в 100 мл воды, слабо насыщенного хлороводородом при 50—60 °С, и быстро отсасывают через предварительно нагретый стеклянный фильтр. На фильтре остается зеленый грязноватый остаток, затрудняющий фильтрование. Фильтрат по каплям смешивают со спиртом до тех пор, пока не наступает постоянное слабое помутнение. Затем массу охлаждают льдом, отсасывают и промывают осадок вначале водным раствором спирта (1:1), охлажденным льдом, затем спиртом и, наконец, эфиром. Высушивают вещество при 50 °С в сушильном шкафу.

С в о й с т в а: оранжево-желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

Трис(этилендиамин)хрома(ІІІ)сульфат $[CrEn_3]_2(SO_4)_3$ [6]. Безводный $Cr_2(SO_4)_3$ (49 г, или 0,125 моль) и 50 мл (0,75 моль) дегидратированного этилендиамина нагревают в конической колбе вместимостью 300 мл, снабженной воздушным холодильником, на водяной бане. Пробку покрывают оловянной фольгой. Для ускорения реакции взаимодействия исход-

ных компонентов колбу необходимо периодически встряхивать. К концу реакции образуется коричневая масса, которую оставляют на водяной бане на ночь. Затем массу измельчают с помощью шпателя и размалывают в порошок, который промывают спиртом и высушивают на воздухе. Выход — 89 г (95 %) в пересчете на количество взятого для реакции $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

С в о й с т в а : оранжево-желтое кристаллическое вещество, значительно растворимое в воде. Медленно разлагается в холодной воде и быстро — в горячей. Сухая соль медленно разлагается под действием света.

Гексаамминхрома(III)хлорид или нитрат $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ [6]. В вытяжном шкафу в сосуд Дьюара вместимостью 1 л наливают около 800 мл жидкого аммиака, добавляют к нему 0,5 г металлического натрия и 0,2 г $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После того как синяя окраска раствора исчезнет, к нему в течение 1—2 ч порциями по 2 г добавляют 50 г CrCl_3 . После осаждения бурого осадка прозрачную жидкость сливают, а осадок переносят в большую чашку и оставляют, время от времени перемешивая до исчезновения запаха аммиака. Выход сырого продукта $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ около 80 г. Для очистки его быстро растворяют в смеси 10 мл концентрированной HCl с 150 мл воды при 40 °С. После фильтрования раствор тотчас же обрабатывают 50 мл концентрированной HNO_3 . При этом выпадает чистая соль $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$. После охлаждения смеси до комнатной температуры осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, затем спиртом, эфиром и высушивают в вакуум-экситаторе, предохраняя от действия света. Выход — около 80 г (75 %).

С в о й с т в а : оранжево-желтые кристаллы, плохо растворимые в воде; чувствительны к свету. В растворе соли разлагаются медленно, при кипячении — быстрее с выделением гидроксида хрома. С концентрированной HCl при кипячении образуют $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Трихлоротрипиридинхром $[\text{CrPy}_3\text{Cl}_3]$ [6]. В колбе с обратным холодильником нагревают высушенный CrCl_3 с добавлением кристаллика CrCl_2 в избытке сухого пиридина. Через некоторое время CrCl_3 растворяется, образуя раствор зеленого цвета. Из отфильтрованного раствора при охлаждении кристаллизуется соль. Отгоняя пиридин из маточного раствора, можно получить комплексную соль почти с количественным выходом.

С в о й с т в а : зеленые кристаллы, хорошо растворимые в пиридине, хлороформе, ацетоне и концентрированной азот-

ной кислоте; трудно растворимые в этиловом спирте; не растворимые в воде, эфире, бензоле и бензине.

Трихлоротриэтанолхром $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\text{Cl}_3]$ [6]. В колбе с обратным холодильником нагревают высушенный CrCl_3 , защищая его от доступа влаги, с абсолютным спиртом и кусочком цинка. При этом CrCl_3 переходит в раствор. Красный при нагревании и зеленый на холоду раствор испаряют над концентрированной H_2SO_4 в вакуум-эксикаторе. Выделившиеся кристаллы промывают небольшим количеством абсолютного спирта и эфира; сохраняют в сухом виде.

С в о й с т в а: темно-красные гигроскопические иглы, растворимые в спирте, ацетоне и хлороформе с образованием раствора красного цвета, который быстро переходит в зеленый.

Тетрапиридинжелеза(II) хлорид $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}_2$ [4]. В круглодонную колбу вместимостью 1 л помещают 500 мл чистого пиридина, осторожно нагревают до кипения и пропускают через него ток CO_2 для удаления растворенного кислорода. Колбу с пиридином, наполненную CO_2 , оставляют охлаждаться до комнатной температуры. После этого через пиридин начинают пропускать ток CO_2 (для перемешивания), затем медленно и осторожно прибавляют 125 мл насыщенного раствора соли FeCl_2 (нейтрального по конго). При этом раствор окрашивается в ярко-желтый цвет. Вскоре из него начинает выделяться осадок $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}_2$. Когда реакция закончится, смесь оставляют на 12 ч в атмосфере CO_2 . Затем кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством пиридина и сушат в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция. Выход — 180—185 г.

С в о й с т в а: желтое кристаллическое вещество, устойчивое при хранении в запаянном сосуде.

Гексатиомочевиноникеля(II) нитрат $[\text{NiThio}_6](\text{NO}_3)_2$ [5]. Смешивают холодные концентрированные спиртовые растворы тиомочевины и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятые в молярном соотношении 6:1. Из образующегося зеленого раствора при упаривании на воздухе выделяются кристаллы. Для очистки их перекристаллизовывают из этилового спирта.

С в о й с т в а: желто-зеленые призматические кристаллы. Температура разложения их в капилляре составляет 135—136 °C.

Гексахлоротитанат(IV) ацетилацетоната титана (IV) $[\text{TiAcac}_3]_2[\text{TiCl}_6]$ [4]. К 200 мл ледяной уксусной кислоты добавляют 10 мл TiCl_4 . Смесь осторожно нагревают в перегонной колбе, снабженной холодильником и приемником. Затем 10 мл этого раствора вносят в коническую колбу с хлор-

кальциевой трубкой и добавляют в атмосфере CO_2 3,2 мл свежеперегнанного TiCl_4 . В охлажденную смесь вводят 6 мл ацетилацетона. После кипячения и охлаждения смеси образуются кристаллы. Их отделяют от маточного раствора, несколько раз промывают эфиром и высушивают в атмосфере CO_2 . Полученное вещество перекристаллизовывают из 12 мл кипящей ледяной уксусной кислоты. Выход — 5 г (54 %).

С в о й с т в а: красно-желтые кристаллы, растворимые в неводных растворителях (бензол, хлороформ), слабо растворимые в холодной ледяной уксусной кислоте. Водой вещество разлагается на ацетилацетон, гидроксид титана (IV) и соляную кислоту.

Литий-алюминий гидрид $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ [6] получают взаимодействием гидрида лития с хлоридом алюминия в эфирном растворе:



Реакция взаимодействия исходных компонентов имеет некоторый индукционный период, в присутствии же бромид алюминия она начинается сразу и протекает спокойно.

Реагенты предварительно подготавливают. Гидрид лития (90—95 %-й LiH) размельчают в фарфоровой мельнице и просеивают через сито. Безводные AlCl_3 и AlBr_3 перегоняют в присутствии металлического алюминия, а диэтиловый эфир сушат в течение 6—7 сут над хлоридом кальция и 3 сут над металлическим натрием.

Реакцию проводят в четырехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, обратным холодильником, термометром и мешалкой с ртутным затвором. В реакционную колбу вносят 18 г LiH , 50 мл диэтилового эфира и при 18—20 °C в течение 30 мин прибавляют из капельной воронки раствор 5 г AlBr_3 в 40 мл диэтилового эфира. Полученную суспензию перемешивают несколько минут и затем в течение 4 ч прибавляют из капельной воронки раствор 50 г AlCl_3 в 150 мл эфира. Суспензию фильтруют в колбу Вюрца под давлением сухого азота через пористый стеклянный фильтр № 3 и отгоняют эфир на водяной бане, затем под вакуумом при 70 °C в течение 4 ч. Выход — 14 г (~ 90 %); препарат содержит 90 % $\text{Li}[\text{AlH}_4]$.

С в о й с т в а: белый порошок, растворимый в диэтиловом эфире. Бурно реагирует с водой с выделением H_2 и образованием гидроксидов. При нагревании в вакууме до 125 °C разлагается на LiH , Al и H_2 . Сильный восстановитель.

2.6. СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСПЛАВОВ

Тетраизороданоdiamминхромат (III) аммония

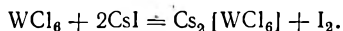
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6]. 90 г роданида аммония осторожно нагревают в фарфоровой чашке при непрерывном перемешивании. Когда соль почти расплавится, нагревание прекращают и понемногу, при постоянном помешивании прибавляют 30 г тонкоизмельченного дихромата аммония. Реакция протекает бурно, с образованием красной массы. После прибавления последней порции $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ смесь продолжают перемешивать до загустения всей массы. Образующийся сырой продукт еще в теплом состоянии растирают с небольшими порциями холодной воды. Побочный продукт остается в осадке, а соль $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ — в растворе. После добавления ко всей массе 100—150 мл воды полностью растирают пестиком все комки, переносят кашицу в воронку Бюхнера и отсасывают. Затем осадок переносят обратно в чашку и повторяют выщелачивание с тем же количеством воды до тех пор, пока в водной вытяжке не перестанет образовываться осадок при доливании насыщенного раствора NH_4Cl (эта соль высаливает $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$). Комплекс, полученный высаливанием раствором NH_4Cl , отсасывают, высушивают на воздухе и хранят в банке с притертой пробкой. Выход — 35—40 г.

Можно закончить этот синтез по-другому. После измельчения полученной красной массы ее обрабатывают горячим спиртом и экстрагируют избыток NH_4SCN . К сухому остатку приливают воду и всю массу хорошо перемешивают. Координационное соединение высаливают концентрированным раствором NH_4Cl .

С в о й с т в а: блестящие светочувствительные чешуйки рубиново-красного цвета. При нагревании до 100°C соль теряет кристаллизационную воду, при комнатной температуре снова впитывает воду из воздуха. Соединение легко растворяется в воде, спирте, эфире, ацетоне, не растворяется в бензоле; разлагается кипящей водой и спиртом. Водные растворы постепенно разлагаются, при этом раствор синее и выделяется свободный циановодород (*осторожно!*). При нагревании с раствором щелочи комплекс постепенно разрушается; в растворах кислот устойчив.

Гексахлоровольфрамат(IV) цезия $\text{Cs}_2[\text{WCl}_6]$ [21]. Тонкоизмельченный CsI (0,01 моль) вносят в пробирку и выдерживают в печи несколько часов при 130°C ; затем в сухом бюксе или в вакууме добавляют WCl_6 (0,0055 моль) и пробирку

герметизируют. Выдерживают при 130 °С в течение 3 сут:



Затем пробирку открывают и подсоединяют к вакуумной линии. Иод и избыток WCl_6 удаляют нагреванием пробы приблизительно до 300 °С.

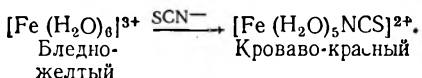
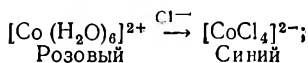
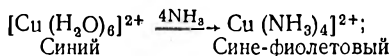
Раздел 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

3.1. ЗНАЧЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

Для решения ряда практических задач необходимо знать, какие комплексы образуются в растворе, как изменяется их состав и прочность в зависимости от условий (рН среды, концентрации компонентов, температуры и т. д.), какая связь между устойчивостью комплекса и природой атома-комплексобразователя и лиганда. Такую информацию можно получить при изучении реакций комплексообразования в растворе. Это имеет большое значение еще и потому, что, как правило, нельзя изолировать все образующиеся комплексы и изучить их препаративным методом.

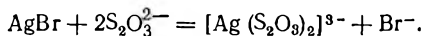
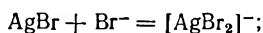
Если взаимодействие между ионами или ионами и молекулами сопровождается образованием комплексных частиц, то свойства раствора заметно изменяются по сравнению со свойствами исходных компонентов.

При комплексообразовании может изменяться цвет раствора, например:



Вследствие реакции комплексообразования плохо растворимые соли, как правило, растворяются в избытке осадителя или в присутствии других веществ, способных образовывать с данным металлом прочные комплексы [константа диссоциации такого комплекса должна быть меньше, чем произведе-

ние растворимости (ПР) исходной соли]. Например, AgBr хорошо растворяется в растворах NaBr и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



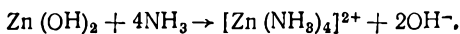
Хлорид серебра, не растворимый в воде, легко переходит в раствор в присутствии аммиака вследствие образования комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. В то же время AgI не растворим в водных растворах аммиака.

Образование комплекса может сопровождаться выделением из раствора плохо растворимого соединения. Например, при взаимодействии ионов никеля (II) с диметилглиоксимом образуется осадок диметилглиоксимата никеля $\text{Ni}(\text{DH})_2$. Если к раствору, содержащему $\text{Co}(\text{NCS})_2$, прибавлять пиридин, сразу же выделяется красноватый мелкокристаллический осадок $\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2$.

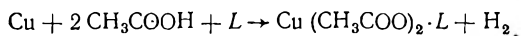
В процессе комплексообразования в растворе часто изменяется количество «свободных» ионов исходных компонентов, что можно обнаружить, например, по измерению электропроводности раствора. Так, удельная электропроводность раствора, содержащего $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ и NaClO_4 , равна сумме электропроводностей растворов отдельных компонентов. Это явление обусловлено отсутствием заметного взаимодействия между ионами ClO_4^- и Cd^{2+} . Если же в раствор соли $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ вводить KCN , то в результате образования комплекса $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ электропроводность такого раствора по сравнению с электропроводностью исходных компонентов заметно изменится. Поэтому, измеряя вначале электропроводность растворов исходных компонентов, а затем их смесей, можно установить факт комплексообразования.

Процесс комплексообразования в растворе уменьшает гидролиз исходных компонентов. Так, например, соли Fe(III) в водном растворе гидролизуются с образованием гидроксоионов $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^+$, придающих раствору желто-бурый оттенок. Если к раствору соли Fe(III) добавить лимонную кислоту или фторид натрия, то раствор становится почти бесцветным вследствие образования цитратных или фторидных комплексов железа (III), и гидролиз прекращается.

В процессе комплексообразования может изменяться природа исходных веществ. Например, амфотерный плохо растворимый в воде гидроксид цинка в присутствии аммиака растворяется, образуя сильную щелочь:



В процессе комплексообразования может повышаться химическая активность металлов. Например, металлическая медь при обычных условиях в уксусной кислоте не растворяется, но растворяется в присутствии 2,2'-дипиридила, 1,10-фенантролина, этилендиамина (L):



Реакциями комплексообразования удается стабилизировать необычные (или менее устойчивые) степени окисления металлов.

Таким образом, иногда реакции комплексообразования сопровождаются такими изменениями свойств растворов, которые позволяют визуально наблюдать за их протеканием. Обычно же для изучения реакций комплексообразования используют метод физико-химического анализа, с помощью которого исследуют самые различные свойства растворов, например, оптическую плотность, электропроводимость, pH раствора, изменение концентрации какого-либо из компонентов и др. Результаты этих исследований изображают графически в виде диаграмм состав — свойство, на основании которых делают выводы о характере взаимодействия между компонентами.

Состав системы соль металла (M) — лиганд (L) — растворитель (S) можно представить в виде треугольника (рис. 2).

Разрез $m-l$, параллельный стороне треугольника ML , соответствует растворам с постоянным количеством растворителя S и переменным — компонентов M и L , т. е. он отвечает изомолярной серии растворов. Разрез $m-s$ соответствует серии растворов с постоянной концентрацией компонента L и переменной — M . Разрез $l-s$ соответствует растворам с постоянной концентрацией компонента M и переменной — L .

Изучение всех разрезов треугольника MLS дает возможность описать любую систему со всеми возможными стехиометрическими и концентрационными соотношениями M , L , S в растворе и на основании полученных данных судить о составе образующихся комплексов. Наибольшее значение для изучения реакций комплексообразования приобрели серии растворов с постоянной концентрацией центрального атома (разрез $l-s$) и переменной — лиганда.

Для определения состава комплексов изучают также свойства изомолярных серий растворов. В методе изомолярных серий суммарная молярная концентрация исходных компонен-

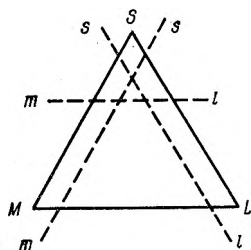


Рис. 2. Треугольник состава системы соль металла (M) — лиганд (L) — растворитель (S).

тов в растворе постоянна, а соотношения их концентраций различны. Обычно готовят исходные растворы двух веществ одинаковой концентрации и смешивают эти растворы в различных объемных соотношениях так, чтобы конечные объемы растворов серии были одинаковы. Например:

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $C = 0,1$ моль/л; V , мл: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9;
 KSCN $C = 0,1$ моль/л; V , мл: 9; 8; 7; 6; 5; 4; 3; 2; 1.

В методе сдвига равновесий готовят серию растворов при постоянной концентрации одного из компонентов и переменной — другого. Например, для изучения системы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{—KSCN—H}_2\text{O}$ (исходная концентрация компонентов равна 0,1 моль/л) можно приготовить серию растворов с постоянной концентрацией железа (III):

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ V , мл: 1; 1; 1; 1; 1; 1;
 KSCN V , мл: 0,5; 1; 2; 4; 6; 8;
 H_2O V , мл: 8,5; 8; 7; 5; 3; 1

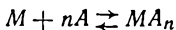
или с постоянной концентрацией роданид-ионов:

KSCN V , мл: 1; 1; 1; 1; 1; 1;
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ V , мл: 0,5; 1; 2; 4; 6; 8;
 H_2O V , мл: 8,5; 8; 7; 5; 3; 1.

Следует отметить, что изомолярные серии растворов лучше всего использовать при изучении таких систем, в которых образуются довольно прочные комплексы только одного типа. Если в растворе образуются малоустойчивые или близкие по свойствам комплексы, то максимумы (минимумы) на диаграммах состав — свойство очень размыты, что затрудняет точное определение их состава. Поэтому при исследовании комплексобразования в растворах метод изомолярных серий целесообразно использовать для предварительного установления факта взаимодействия исходных компонентов с образованием комплексов. Поскольку при различных концентрационных соотношениях компонентов могут образовываться комплексы различного состава, исследование изомолярных серий следует вести при нескольких суммарных концентрациях исходных веществ.

3.2. СТУПЕНЧАТЫЙ ХАРАКТЕР КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

Образование в растворе одноподъядерного комплекса MA_n можно представить уравнением



(заряды иона металла, лиганда и комплекса для простоты опущены).

Количественно устойчивость комплекса в растворе характеризуется *константой диссоциации* (K) или *константой образования* (β). Для комплекса MA_n эти величины соответствуют выражениям:

$$K_0 = \frac{a_M a_A^n}{a_{MA_n}}; \quad (3) \quad \beta_0 = \frac{a_{MA_n}}{a_M a_A^n}, \quad (4)$$

где a_{MA_n} , a_M , a_A — активности комплекса, металла и лиганда. Величины K_0 и β_0 называются *термодинамическими константами* и их значения не зависят от ионной силы раствора.

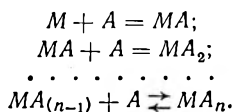
На практике коэффициенты активности отдельных ионов определить довольно трудно, поэтому часто рассчитывают так называемые *концентрационные константы диссоциации*, или *устойчивости*, проводя исследования при постоянной ионной силе раствора. При этом допускается, что активности ионов пропорциональны равновесным концентрациям, а коэффициенты активности в первом приближении постоянны. Выражения для константы диссоциации и константы образования имеют следующий вид:

$$K = \frac{[M][A]^n}{[MA_n]}; \quad (5)$$

$$\beta = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n}. \quad (6)$$

Концентрационные константы зависят от температуры и ионной силы раствора.

В действительности процесс образования (и диссоциации) комплекса MA_n имеет более сложный, преимущественно ступенчатый характер:



Каждая ступень комплексообразования характеризуется *ступенчатой константой диссоциации* (\bar{k}) или *ступенчатой константой образования* ($\bar{\beta}$):

$$\bar{k}_1 = \frac{[M][A]}{[MA]}; \quad (7)$$

$$\bar{k}_2 = \frac{[MA][A]}{[MA_2]}; \quad (8)$$

$$\bar{k}_n = \frac{[MA_{n-1}][A]}{[MA_n]}; \quad (9)$$

где $[M]$, $[A]$ — равновесные концентрации иона металла и лиганда; $[MA]$, $[MA_2]$ и $[MA_n]$ — равновесные концентрации соответствующих комплексов в растворе. Приведенные выше равновесия можно выразить ступенчатыми константами образования:

$$\bar{\beta}_1 = \frac{[MA]}{[M][A]}; \quad (10)$$

$$\bar{\beta}_2 = \frac{[MA_2]}{[MA][A]}; \quad (11)$$

$$\bar{\beta}_n = \frac{[MA_n]}{[MA_{n-1}][A]}. \quad (12)$$

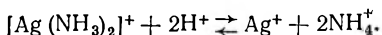
Ступенчатые константы диссоциации или образования связаны с общими константами простыми соотношениями:

$$K_n = \bar{k}_1 \cdot \bar{k}_2 \dots \bar{k}_n; \quad (13)$$

$$\beta_n = \bar{\beta}_1 \cdot \bar{\beta}_2 \dots \bar{\beta}_n. \quad (14)$$

Чем меньше значение константы диссоциации или чем больше значение константы образования, тем прочнее комплекс. Например, константа диссоциации комплекса $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ $K_1 = 5 \cdot 10^{-3}$, а комплекса $[\text{FeF}]^{2+}$ — $K_1 = 1,9 \cdot 10^{-6}$. Следовательно, фторидный комплекс более прочный, чем роданидный.

Процесс образования или разрушения комплекса в растворе можно охарактеризовать константой равновесия. Например, в кислых растворах аммиакат серебра разрушается:



Константа равновесия такого процесса выражается следующим образом:

$$K_p = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_4^+]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{H}^+]^2}. \quad (15)$$

Константа равновесия не является количественной характеристикой комплекса, а характеризует равновесный процесс между компонентами реакции в определенных условиях. Поэтому ее нельзя использовать при сопоставлении прочности различных комплексов.

3.3. НЕКОТОРЫЕ ФУНКЦИИ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ПРОЦЕСС КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

Функция Бьеррума (\bar{n}). Наиболее широкое распространение в последнее время получила так называемая *функция образования* \bar{n} , предложенная Я. Бьеррумом [22]:

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_M}, \quad (16)$$

где C_A и C_M — общие концентрации соответственно лиганда и металла-комплексобразователя в растворе; $[A]$ — равновесная концентрация лиганда. Функция образования \bar{n} представляет собой отношение концентрации лиганда, связанного в комплекс (или в комплексы), к общей концентрации металла-комплексобразователя. По физическому смыслу \bar{n} является средним координационным числом и может изменяться от нуля, если в растворе нет комплексобразования ($C_A = [A]$), до предельного максимального значения координационного числа N .

Рассмотрим связь функции Бьеррума с общими константами образования комплексов. Общая концентрация металла в растворе (C_M) равна сумме концентраций всех комплексов и концентрации свободного иона металла:

$$C_M = [M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_N]. \quad (17)$$

Общую концентрацию лиганда в растворе можно выразить так:

$$C_A = [A] + [MA] + 2[MA_2] + \dots + N[MA_N]. \quad (18)$$

Подставив значения C_M и C_A в уравнение (16) и выразив концентрации каждой формы комплекса через общую константу образования ($[MA_i] = \beta_i [M] [A]^i$), получим:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [M] [A] + 2\beta_2 [M] [A]^2 + \dots + N\beta_N [M] [A]^N}{[M] + \beta_1 [M] [A] + \beta_2 [M] [A]^2 + \dots + \beta_N [M] [A]^N}. \quad (19)$$

Разделив числитель и знаменатель равенства (19) на равновесную концентрацию металла $[M]$, получим уравнение

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [A] + 2\beta_2 [A]^2 + \dots + N\beta_N [A]^N}{1 + \beta_1 [A] + \beta_2 [A]^2 + \dots + \beta_N [A]^N}, \quad (20)$$

или сокращенно:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{t=N} i \beta_i [A]^i}{1 + \sum_{i=1}^{t=N} \beta_i [A]^i} \quad (21)$$

Из соотношения (21) видно, что среднее координационное число является функцией равновесной концентрации лиганда. Если известны значения \bar{n} и $[A]$, можно построить график зависимости $\bar{n} = f(\lg[A])$. Функция, выражающая зависимость \bar{n} от равновесной концентрации лиганда, называется *кривой образования системы*. Если в растворе образуются комплексы, близкие по устойчивости, то кривая образования представляет собой ниспадающую линию, не имеющую перегибов. В качестве примера на рис. 3,а представлены кривые образования систем M^{2+} — этилендиамин — вода (2 н. раствор KCl, $t = 30^\circ\text{C}$). В тех случаях, когда ступенчатые константы образования заметно различаются между собой, кривая образования имеет ступени, соответствующие образованию комплексов определенного состава, как это наблюдается, например, при изучении системы Ni^{2+} — $SeCN^-$ — метанол (рис. 3, б).

По кривой образования можно определить ступенчатые константы образования комплексов. Для нахождения их приближенных значений допускают, что раствор с $n = \bar{n} = 0,5$ содержит приблизительно одинаковые количества комплексов MA_{n-1} и MA_n .

Тогда

$$\beta_n = \frac{1}{[A]_{n=\bar{n}=0,5}} \quad (22)$$

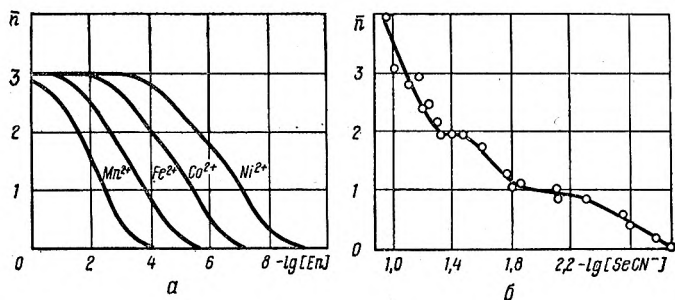


Рис. 3. Кривые образования систем:

а — M^{2+} — этилендиамин — вода; б — Ni^{2+} — $SeCN^-$ — метанол.

т. е. ступенчатая константа образования равна единице, деленной на равновесную концентрацию лиганда, соответствующую точкам с $\bar{n} = 0,5; 1,5; 2,5$ и т. д. Зная ступенчатые, легко определить общие константы образования (см. уравнение 14).

Значения общих констант образования можно уточнить графически по методу Россотти [23, 24]. С этой целью уравнение (20) запишем таким образом:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) [A] \beta_1 + (\bar{n} - 2) [A]^2 \beta_2 + \dots + (\bar{n} - N) [A]^N \beta_N = 0. \quad (23)$$

Уравнение (23) можно решить относительно β_1 после несложных преобразований:

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) [A]} = \beta_1 + \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} [A] \beta_2 + \dots \quad (24)$$

Если теперь построить график зависимости $\bar{n}/(1 - \bar{n})[A] = f(2 - \bar{n}) \cdot [A]/(1 - \bar{n})$, то β_1 численно равно отрезку на оси ординат, а тангенс угла наклона этой функции даст значение β_2 . Решая уравнение (23) относительно $\beta_2, \beta_3, \beta_N$, можно найти соответствующие константы. Графики для определения констант образования ($\beta_1, \beta_2, \beta_3$) селеноцианатных комплексов кобальта в диметилформамиде приведены на рис. 4, а и б [25], где буквой а обозначена равновесная концентрация ионов SeCN^- ; β_i отвечает отрезку на оси ординат, а β_{i+1} численно равно тангенсу угла наклона соответствующих функций.

Функция Бьеррума широко используется в тех случаях, когда при ступенчатом комплексообразовании в растворе можно экспериментально определить равновесную концентрацию лиганда. Уравнение (16) применимо только тогда, когда

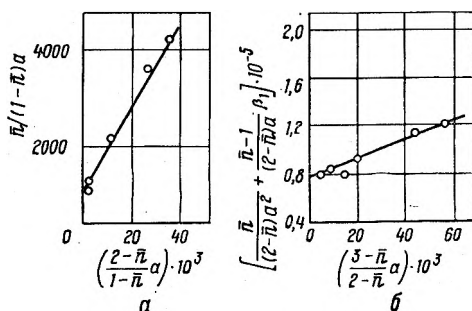


Рис. 4. Графическое определение:

а — β_1 и β_2 ; б — β_2 и β_3 .

равновесная концентрация лиганда значительно меньше, чем его общая концентрация, однако она не должна быть и слишком малой, поскольку тогда практически невозможно точно определить разницу $C_A - [A]$.

Если же равновесную концентрацию ионов металла можно определить экспериментально, используют функцию Фронеуса [23, 24].

Функция Фронеуса (Φ) представляет собой отношение общей концентрации металла (C_M) к равновесной концентрации свободных ионов металла $[M]$:

$$\Phi = \frac{C_M}{[M]}. \quad (25)$$

К. Б. Яцимирский [26] предложил назвать функцию Φ *закомплексованностью*, так как она характеризует глубину протекания реакции комплексообразования в растворе. Функция Φ может изменяться от единицы (при отсутствии комплексообразования $C_M = [M]$) до любого положительного числа, которое определяется концентрацией лиганда и устойчивостью комплекса. С увеличением концентрации лиганда (при постоянной концентрации металла) равновесная концентрация металла уменьшается. Следовательно, функция Φ с увеличением концентрации лиганда возрастает.

Используя уравнения (17), (6) и (25), можно вывести взаимосвязь функции Φ с константами образования комплексов:

$$\Phi = 1 + \beta_1 [A] + \beta_2 [A]^2 + \dots + \beta_N [A]^N, \quad (26)$$

или сокращенно:

$$\Phi = 1 + \sum_{i=1}^{i=N} \beta_i [A]^i. \quad (27)$$

Если известна функция Φ , константы образования можно рассчитать по методу Ледена. Для этого уравнение (26) представим так:

$$\psi_1 = \frac{\Phi - 1}{[A]} = \beta_1 + \beta_2 [A] + \dots + \beta_N [A]^{N-1}. \quad (28)$$

При $[A] = 0$ функция ψ_1 стремится к β_1 . Практически величину β_1 находят при графической экстраполяции $\psi_1 = f([A])$ на нулевую концентрацию $[A]$ как отрезок на оси ординат (рис. 5). Определив β_1 , рассчитывают ψ_2 :

$$\psi_2 = \frac{\psi_1 - \beta_1}{[A]} = \beta_2 + \beta_3 [A] + \dots + \beta_N [A]^{N-2}. \quad (29)$$

При экстраполяции ψ_2 на нулевую концентрацию лиганда получают значение β_2 . Аналогично строят функции $\psi_3, \psi_4, \dots, \psi_N$ и, экстраполируя их на нулевую концентрацию лиганда, получают значения $\beta_3, \beta_4, \dots, \beta_N$. Функция ψ_N для наиболее сложного комплекса MA_N имеет вид прямой, параллельной оси абсцисс. Другие функции $\psi_i (i < N)$ представляют собой прямые или кривые линии, имеющие наклон к оси абсцисс.

Закомплексованность и функция образования взаимосвязаны между собой математическими зависимостями. Продифференцировав уравнение (26), находим:

$$\partial \Phi / \partial [A] = \beta_1 + 2\beta_2 [A] + \dots + N\beta_N [A]^{N-1}. \quad (30)$$

Поскольку числитель уравнения (20) равен $\partial \Phi / \partial [A] \times [A]$, а знаменатель представляет собой функцию Φ , его можно переписать так:

$$\bar{n} = \frac{\partial \Phi / \partial [A] \cdot [A]}{\Phi} = \frac{\partial \Phi / \Phi}{\partial A / A} = \frac{\partial \lg \Phi}{\partial \lg [A]}. \quad (31)$$

Как видно из уравнения (31), величина \bar{n} может быть найдена дифференцированием Φ . Часто осуществляют графическое дифференцирование, строя график в координатах $\lg \Phi - \lg [A]$. Тогда тангенс угла наклона касательной в любой точке кривой зависимости $\lg \Phi = f(\lg [A])$ численно равен \bar{n} .

Если известна величина \bar{n} , закомплексованность можно найти, интегрируя уравнение (31):

$$\lg \Phi = \int \bar{n} d \lg [A] + c. \quad (32)$$

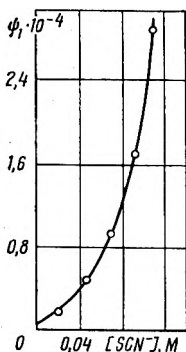


Рис. 5. Графическое определение β_1 для CdSCN^- в диметилформамидном растворе.

Для графического интегрирования строят зависимость $\bar{n}/[A] = f(\lg [A])$. Тогда при заданной концентрации $[A]$ $\lg \Phi$ численно равен площади S ,

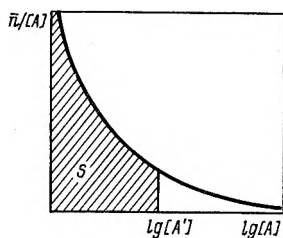


Рис. 6. Графическая зависимость $\bar{n}/[A] - \lg [A]$.

ограниченной осями ординат и функцией $n/[\bar{A}] - \lg[A']$ (рис. 6).

Доля комплекса (α_m). Иногда необходимо знать долю данного комплекса, представляющую собой отношение концентрации этого комплекса ($[MA_m]$) к общей концентрации металла в растворе:

$$\alpha_m = \frac{[MA_m]}{C_M}. \quad (33)$$

Как видно из уравнения (33), величина α_m может изменяться от 0 (если в данных условиях комплекс не образуется) до единицы (при образовании в растворе только одного комплекса). Строго говоря, величина α_m изменяется от величины, близкой к нулю, до величины, близкой к единице, так как в любом растворе при наличии комплексообразования ионы металла комплексообразователя находятся по крайней мере в виде двух частиц — M_{aq} и MA_m .

Взаимосвязь между α_m и константами устойчивости комплексов выражается следующим уравнением:

$$\alpha_m = \frac{\beta_m [A]^m}{1 + \beta_1 [A] + \beta_2 [A]^2 + \dots + \beta_N [A]^N}. \quad (34)$$

Если разделить числитель и знаменатель на $[A]^m$, то соотношение (34) примет вид:

$$\alpha_m = \frac{\beta_m}{[A]^{-m} + \beta_1 [A]^{1-m} + \beta_2 [A]^{2-m} + \dots + \beta_N [A]^{N-m}}, \quad (35)$$

или сокращенно:

$$\alpha_m = \frac{\beta_m}{\sum_{i=0}^{N-m} \beta_i [A]^{i-m}}. \quad (36)$$

При увеличении концентрации лиганда α_m проходит через максимум. В точке максимума

$$\alpha_{m_{\max}} = \frac{\sqrt{\frac{\beta_m}{\beta_{m+1}}}}{2 + \sqrt{\frac{\beta_m}{\beta_{m+1}}}}; \quad (37)$$

$$[A] = \frac{1}{\sqrt{\frac{\beta_m}{\beta_{m+1}}}}, \quad (38)$$

где $\alpha_{m\max}$ — максимальная относительная доля данного комплекса; $\bar{\beta}_m, \bar{\beta}_{m+1}$ — ступенчатые константы устойчивости комплексов.

Доля комплекса связана с закомплексованностью. Из уравнений (26) и (34) следует, что

$$\alpha_m = \frac{\beta_m [A]^m}{\Phi}, \quad (39)$$

или в логарифмической форме:

$$\lg \Phi = \lg \beta_m + m \lg [A] - \lg \alpha_m. \quad (40)$$

Если продифференцировать уравнение (40) и использовать уравнение (31), можно получить выражение, связывающее долю комплекса с функцией образования:

$$\bar{n} = m - \frac{\partial \lg \alpha_m}{\partial \lg [A]}. \quad (41)$$

При максимальном накоплении комплекса MA_m соблюдается условие:

$$\frac{\partial \lg \alpha_m}{\partial \lg [A]} = 0, \quad (42)$$

откуда следует, что в точке максимального накопления комплекса MA_m соблюдается условие $\bar{n} = m$.

3.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА КОМПЛЕКСОВ И КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

3.4.1. Спектрофотометрический метод.

Как отмечалось выше, в основе любого метода изучения комплексообразования в растворе лежит исследование диаграмм состав — свойство. В фотометрическом методе в качестве свойства измеряется оптическая плотность раствора (D), которая связана с концентрацией вещества, поглощающего свет, уравнением Бугера — Ламберта — Бэра:

$$D = \epsilon Cl, \quad (43)$$

где C — концентрация вещества, моль/л; l — толщина слоя раствора, см; ϵ — молярный коэффициент светопоглощения.

Молярный коэффициент светопоглощения ϵ характеризует свойства вещества и не зависит от объема раствора, толщины слоя и интенсивности освещения. Поэтому величина ϵ является наиболее важной объективной характеристикой чувствительности фотометрического определения. Значения ϵ

в области максимума полосы поглощения для различных окрашенных соединений сильно отличаются. Так, полосы поглощения аква-ионов меди, никеля и других металлов в видимой части спектра характеризуются низкими значениями ϵ — порядка 10. Многие комплексы с органическими лигандами имеют очень высокие значения ϵ — порядка 10^4 и 10^5 .

Как видно из уравнения (43), молярный коэффициент светопоглощения численно равен оптической плотности 1 М раствора при толщине слоя в 1 см.

Для смесей нескольких окрашенных соединений, не взаимодействующих друг с другом, соблюдается аддитивность оптической плотности:

$$D_{\text{общ}} = D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_n, \quad (44)$$

или

$$D_{\text{общ}} = (\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3 + \dots + \epsilon_n C_n) l. \quad (45)$$

Уравнение (44) применяется для расчета в фотометрическом анализе смеси некоторых окрашенных соединений. Измерив оптическую плотность смеси при нескольких длинах волн, можно составить n уравнений и решить их относительно концентраций $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$.

Спектрофотометрическое исследование реакций комплексобразования в растворе начинается, как правило, с изучения спектров поглощения. Для этого измеряют оптические плотности растворов исходной соли металла, лиганда и их смесей в различных молярных соотношениях в зависимости от длины волны света λ^* . Результаты этих измерений изображают в виде кривых. При этом на оси ординат откладывают значения молярного коэффициента поглощения ϵ или оптической плотности, а на оси абсцисс — значения длин волн λ или волновых чисел ν^{**} . Полученная таким образом кривая называется *спектром поглощения*. Каждый спектр поглощения характеризуется полосой поглощения, в которой значения ϵ или D имеют максимальные значения.

При построении спектров поглощения в координатах $\epsilon (D)$ — ν полосы поглощения оказываются симметричными, их контур может быть описан математическим уравнением и они характеризуются тремя основными параметрами: положением максимума полосы (b), высотой максимума ($\epsilon_{\text{max}} = a$) и эффективной шириной (2δ) (рис. 7). Каждая поло-

* При изучении комплексобразования в растворе обычно используется область спектра до 800 нм.

** Волновое число показывает число волн λ в 1 см. Если длина волны выражена в нанометрах, то $\nu = 10^7/\lambda$ (см $^{-1}$).

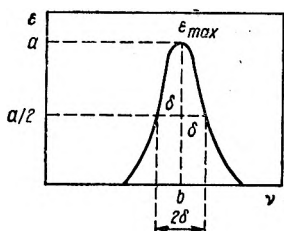


Рис. 7. Основные характеристики полосы в электронном спектре поглощения.

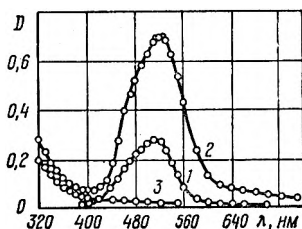


Рис. 8. Спектры поглощения:

1 — 0,1 М раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 2 — 0,1 М раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии 0,4 М раствора $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7$; 3 — 0,4 М раствора $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7$.

са в видимой или ультрафиолетовой области спектра соответствует определенному электронному переходу. Возможны следующие важнейшие типы перехода электронов: а) переход электронов на орбиталях, локализованных преимущественно на атомах металлов; б) переход электронов с орбитали лиганда на орбитали центрального атома или наоборот (полосы переноса заряда); в) переход электронов в молекуле лиганда (интралигандные полосы).

Как правило, при комплексообразовании оптическая плотность раствора соли металла в присутствии лиганда возрастает (рис. 8). В результате образования комплексов на спектре светопоглощения могут появиться новые полосы поглощения (рис. 9). Все это дает возможность сделать предварительные выводы об образовании комплексов в изучаемой системе. Кроме того, по спектрам поглощения можно оценить оптические характеристики образованных комплексов. По ним определяют, при каких длинах волн следует изучать реакции комплексообразования в данной системе.

Оптическая плотность растворов может быть измерена на спектрофотометрах (СФ-4, СФ-4А, СФ-8, СФ-10, СФ-26 и др.) или фотоэлектроколориметрах (ФЭК-Н-57, ФЭК-56, ФЭК-56-2 и др.). При измерении оптической плотности на фо-

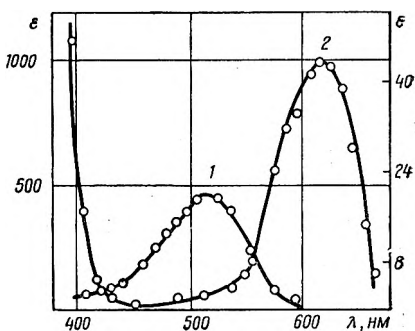


Рис. 9. Спектры поглощения диметилформамидных растворов:

1 — $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$; 2 — $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ — NaSeCN (1 : 15). Кривая 1 относится к правой ординате.

тоэлектроколориметрах пользуются светофильтрами. Ниже приведены эффективные длины волн светофильтров ФЭК-56-2.

Номер светофильтра	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Эффективная длина волны									
$\lambda_{\text{эфф}}$, нм	315	364	400	440	490	540	582	610	630

Применение светофильтров повышает точность фотометрических измерений, поскольку дает возможность измерять светопоглощение в сравнительно узком участке спектра. При измерении оптической плотности в видимой части спектра раствор помещают в стеклянные кюветы, в ультрафиолетовой области — в кюветы с кварцевыми стенками.

При фотометрических измерениях необходимо подбирать концентрацию растворов и толщину кюветы таким образом, чтобы крайние значения оптической плотности изменялись примерно от 0,1 до 1,5. Измерение оптической плотности ниже 0,1 и выше 1,5 приводит к значительному увеличению ошибки измерения.

Изложение основ спектрофотометрического метода приведено в монографиях А. К. Бабко [27], А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко [28].

Для определения состава и прочности комплексов в растворе на основании изучения спектров поглощения используются различные методы: Остромысленского — Жоба, сдвига равновесия, оптический вариант метода Бьеррума, металл-индикаторный и др. Ниже рассмотрены некоторые методы спектрофотометрического исследования окрашенных соединений в растворе.

Метод Остромысленского — Жоба. Определение состава комплекса. Метод Остромысленского — Жоба [24, 26, 27] основан на измерении оптической плотности изомолярной серии растворов, поэтому его называют также *методом изомолярных серий*. Теоретические основы этого метода заключаются в следующем. Два раствора веществ, реагирующих по уравнению



смешивают в различных соотношениях, но при одинаковой суммарной молярной концентрации в единице объема:

$$[A] + [B] = K. \quad (47)$$

Для того чтобы определить, в каком из этих растворов количество A_mB_n достигает максимума, по закону действующих масс равенство (46) можно записать следующим образом:

$$K_p = \frac{[A]^m [B]^n}{[A_mB_n]}. \quad (48)$$

Прологарифмировав соотношение (48), получим:

$$\lg K_p = m \lg [A] + n \lg [B] - \lg [A_mB_n], \quad (49)$$

или

$$\lg [A_mB_n] = -\lg K_p + m \lg [A] + n \lg [B]. \quad (50)$$

Дифференцируя равенство (50), находим частную производную:

$$\frac{d[A_mB_n]}{[A_mB_n]} = \frac{md[A]}{[A]} + \frac{nd[B]}{[B]}. \quad (51)$$

В экстремальных точках первая производная равна 0, т. е.

$$\frac{md[A]}{[A]} - \frac{nd[B]}{[B]} = 0. \quad (52)$$

Дифференцируя уравнение (47), получим:

$$d[A] + d[B] = 0, \text{ или } d[A] = -d[B]. \quad (53)$$

Заменив в равенстве (52) величину $d[A]$ в соответствии с равенством (53) на величину $-d[B]$, будем иметь:

$$-\frac{md[B]}{[A]} + \frac{nd[B]}{[B]} = 0, \quad (54)$$

откуда

$$\frac{m}{[A]} = \frac{n}{[B]}, \text{ или } \frac{[B]}{[A]} = \frac{n}{m}. \quad (55)$$

Таким образом, при различных соотношениях реагирующих веществ (A и B) и при постоянной сумме их молярных концентраций максимальная концентрация образующегося соединения (A_mB_n) достигается в том растворе, где реагирующие компоненты смешаны в соотношениях, в которых они реагируют друг с другом.

Наиболее простым случаем применения метода изомолярных серий является определение окрашенного комплекса, образующегося при взаимодействии между бесцветными молекулярными компонентами или между ионами хорошо диссоциирующих солей или кислот. Практически поступают следующим образом: готовят серию изомолярных растворов, измеряют оптическую плотность каждого из них при длине волны, выбранной на основании изучения спектров поглощения, по экспериментальным данным строят диаграмму D — состав и по максимуму определяют стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций образования комплексов. В том случае, если известно состояние компонентов, участвующих в образовании комплексного соединения, можно определить и состав комплексных соединений.

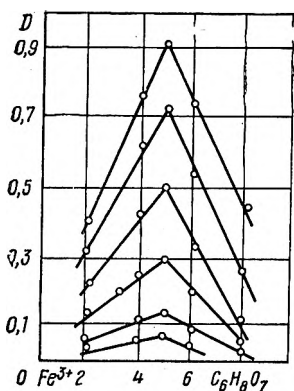


Рис. 10. Спектрофотометрическое исследование изомолярных серий растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{—C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$.

Если исходные компоненты реакции (например, A и B) поглощают свет в той же области, где измеряется оптическая плотность изомолярной серии растворов, необходимо найти разницу между оптической плотностью растворов изомолярной серии и соответствующими величинами плотностей, которые принадлежат исходным веществам, а найденную величину ΔD ($\Delta D = D_{\text{см}} - D_A - D_B$, где $D_{\text{см}}$ — суммарная оптическая плотность всех компонентов раствора, D_A и D_B — оптические плотности растворов компонентов A и B при концентрациях, равных концентрациям в исследуемой изомолярной серии) использовать для построения диаграмм ΔD — состав исследуемой изомолярной серии.

Диаграммы D (ΔD) — состав для серии изомолярных растворов могут иметь различную форму в зависимости от устойчивости комплекса и его спектрофотометрической характеристики. Если в растворе образуется один устойчивый комплекс, то на диаграмме будет четко выраженный максимум (рис. 10). Если в изучаемой системе образуется комплекс неустойчивый или несколько устойчивых, но близких по оптическим свойствам, то на диаграмме D — состав не будет наблюдаться резкого излома (рис. 11). В этом случае его положение определяют экстраполяционным методом: через начальные точки

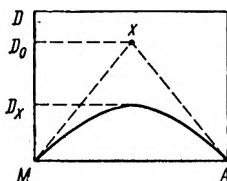


Рис. 11. Зависимость оптической плотности изомолярной серии от ее состава при образовании неустойчивого или нескольких близких по оптическим свойствам комплексов.

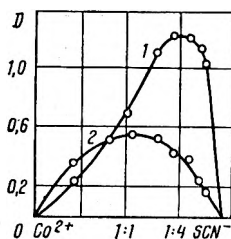


Рис. 12. Зависимость оптической плотности изомолярной серии $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{SCN—H}_2\text{O—CH}_3\text{COCH}_3$ от длины волны: 1 — 650 нм; 2 — 530 нм.

(М и А) обеих ветвей кривой проводят прямые линии, продолжая их до взаимного пересечения. Экстраполяционная точка пересечения прямых (точка x) соответствует экстремальной точке на изомолярной кривой.

Если комплексы имеют различные области поглощения, то необходимо изучать изомолярную серию растворов при различных длинах волн (рис. 12). Если же комплексы поглощают свет в одной и той же области спектра, то для установления состава нескольких комплексов необходимо измерять оптическую плотность изомолярных серий при различных суммарных концентрациях компонентов. Совпадение максимумов для растворов различной концентрации на диаграмме состав — свойство говорит о постоянстве состава комплексного соединения, образующегося в растворе.

Полнота образования комплексного соединения в растворе часто зависит от рН раствора. Оптимальное значение рН образования комплекса должно быть установлено предварительно и его следует соблюдать при приготовлении серии растворов. Обычно для этого используют буферные растворы, при выборе которых необходимо следить, чтобы ионы металла не образовывали комплексов с компонентами буферного раствора.

Для получения воспроизводимых результатов по методу Остромысленского—Жоба ионная сила раствора должна быть постоянной. В качестве исходного раствора соли металла лучше всего брать нитрат или перхлорат, поскольку хлориды, а также сульфаты многих металлов нередко имеют комплексный характер и диссоциируют неполностью, что затрудняет взаимодействие между катионом и исследуемым координируемым ионом. Необходимо также иметь в виду, что в серии опытов концентрация соли металла будет изменяться от нуля до некоторого максимума. При изменении концентрации будет меняться и степень диссоциации исходной неполностью диссоциированной соли (хлорида или сульфата). Следовательно, будет изменяться не только концентрация, но и состояние в растворе одного из компонентов. В результате этого даже при полном отсутствии взаимодействия между взятой солью металла и вводимым исследуемым ионом свойства растворов будут изменяться не прямо пропорционально изменению концентрации, а более сложно. Таким образом, на кривых состав — $D(\Delta D)$ могут возникнуть «ложные» минимумы или максимумы.

Метод изомолярных серий имеет ряд ограничений и его применение следует рассматривать как предварительное исследование реакций комплексообразования. При ступенчатом

комплексобразовании этот метод, в принципе, не применим, его лучше всего использовать для изучения растворов, в которых образуется «один» комплекс.

Определение константы диссоциации комплекса. Если в растворе образуется «один» не очень прочный комплекс, то по данным исследования изомолярной серии можно рассчитать приблизительное значение его константы диссоциации. При образовании таких комплексов на диаграмме состав — оптическая плотность максимум размытый (см. рис. 11). Точка x показывает, какой была бы оптическая плотность раствора при образовании малодиссоциированного комплекса. Если проекция точки x на ось абсцисс совпадает с положением проекции максимума экспериментальной кривой, можно говорить об образовании в растворе одного комплекса, например MA . Пусть точка x соответствует оптической плотности D_0 , которую имели бы исследованные растворы без заметной диссоциации комплекса MA . Оптическую плотность в точке максимума экспериментальной кривой обозначим буквой D , общую концентрацию металла — C_M , лиганда — C_A . Тогда концентрация комплекса будет равна:

$$[MA] = C_M \frac{D}{D_0}, \quad (56)$$

а равновесная концентрация ионов металла

$$[M] = C_M - [MA] = C_M - C_M \frac{D}{D_0} = C_M \frac{(D_0 - D)}{D_0}. \quad (57)$$

Равновесную концентрацию лиганда в этом случае можно рассчитать:

$$[A] = C_A - [MA] = C_A - C_M \frac{D}{D_0} = \frac{C_A D_0 - C_M D}{D_0}. \quad (58)$$

Константа диссоциации комплекса MA будет выражаться соотношением

$$K_d = \frac{[M][A]}{[MA]}. \quad (59)$$

Используя равенства (56)–(58) и подставляя соответствующие значения в равенство (59), получим:

$$K_d = \frac{[M][A]}{[MA]} = \frac{(D_0 - D)(C_A D_0 - C_M D)}{D_0 D}. \quad (60)$$

Равенство (60) позволяет оценить значение константы диссоциации комплекса по данным метода изомолярных серий.

Спектрофотометрические данные изомолярной серии можно использовать для определения степени диссоциации комп-

лекса по методу А. К. Бабко [27], если при разбавлении исходного раствора наблюдается отклонение от закона Бэра. В общем виде вычисления сводятся к следующему. Пусть в растворе образуется один комплекс MA . Для определения степени диссоциации комплекса готовят серию растворов так, чтобы соотношение компонентов было равным $1:1$, а общие их концентрации изменялись. Обозначим оптическую плотность первого раствора через D_1 . После разбавления этого раствора в n раз и измерения оптической плотности при толщине слоя в n раз больше, чем для первого раствора, получим значение оптической плотности D_n . Отклонение от закона Бэра равно:

$$\Delta = \frac{D_1 - D_n}{D_1}. \quad (61)$$

Оптическая плотность пропорциональна концентрации недиссоциированных окрашенных частиц. Поэтому, обозначая степень диссоциации комплекса в исходном растворе через α_1 , а в разбавленном — через α_n , получим:

$$D_1 = b(1 - \alpha_1) \text{ и } D_n = b(1 - \alpha_n), \quad (62)$$

где b — коэффициент пропорциональности.

Отсюда

$$\Delta = \frac{D_1 - D_n}{D_1} = \frac{(1 - \alpha_1) - (1 - \alpha_n)}{(1 - \alpha_1)} = \frac{\alpha_n - \alpha_1}{1 - \alpha_1}. \quad (63)$$

Если диссоциация в исходном растворе относительно невелика, т. е. α значительно меньше единицы, то

$$\Delta = \alpha_n - \alpha_1. \quad (64)$$

При $\alpha \ll 1$ по закону разбавления имеем:

$$K_d = \alpha^2 C, \quad (65)$$

где C — общая концентрация компонентов. Принимая во внимание, что при разбавлении в n раз $C_n = \frac{C_1}{n}$, получим:

$$\alpha_1^2 C_1 = \alpha_n^2 C_n = \alpha_n^2 C_1 / n, \quad (66)$$

или

$$\alpha_n^2 = n\alpha_1^2; \quad \alpha_n = \alpha_1 \sqrt{n}. \quad (67)$$

Подставляя в уравнение (64) значение α_n из уравнения (67), получим:

$$\Delta = \alpha_1 \sqrt{n} - \alpha_1 = \alpha_1 (\sqrt{n} - 1). \quad (68)$$

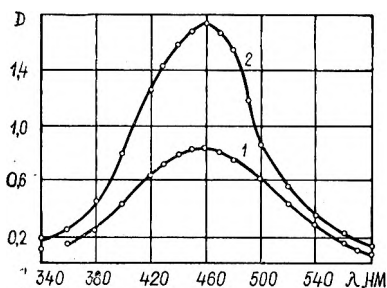


Рис. 13. Спектры поглощения $1 \cdot 10^{-3} M$ водных растворов $Fe(NO_3)_3$ в присутствии роданида калия при различных мольных соотношениях:

1 — $Fe^{3+} : SCN^- = 1 : 1$; 2 — $Fe^{3+} : SCN^- = 1 : 2$.

Отсюда, на основании экспериментально найденной величины Δ и известной из условий опыта величины n , можно найти степень диссоциации α , а далее по уравнению (65) рассчитать значение константы диссоциации комплекса МА.

Пример. Определение состава и константы диссоциации роданидного комплекса железа (III). В работе [29] показано, что в системе $Fe(NO_3)_3-KSCN-H_2O$ могут образовываться

комплексы различного состава. Область доминирования того или иного комплекса зависит от pH раствора, абсолютных концентраций $Fe(NO_3)_3$, KSCN, а также от избытка лиганда по отношению к комплексообразователю. С помощью метода Остромысленского—Жоба в данной системе можно определить состав простейших комплексов.

Для определения состава комплекса $[Fe(NCS)_x]^{3-x}$, образующегося при pH=1, предварительно снимают спектры поглощения исходных компонентов, а также их смесей. Было установлено, что в пределах концентраций исходных компонентов $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3} M$ в системе образуется окрашенное соединение с максимумом светопоглощения при $\lambda = 460$ нм (рис. 13);

Таблица 4. Оптическая плотность изомолярной серии растворов $Fe(NO_3)_3-KSCN-H_2O$

Количество, мл			Оптическая плотность при λ , нм		
$Fe(NO_3)_3$	KSCN	$HNO_3(0,1 \text{ н.})$	450	460	470
1	9	15	0,224	0,230	0,215
2	8	»	0,400	0,412	0,385
3	7	»	0,550	0,560	0,530
4	6	»	0,655	0,665	0,640
5	5	»	0,705	0,715	0,690
6	4	»	0,635	0,645	0,625
7	3	»	0,540	0,550	0,525
8	2	»	0,400	0,420	0,380
9	1	»	0,225	0,235	0,215

Примечание: общая концентрация компонентов равна $5 \cdot 10^{-3} M$.

исходные компоненты в этой области спектра свет не поглощают.

Состав образующегося в растворе комплекса определяют по методу Остромысленского—Жоба. В табл. 4 приведен состав растворов и результаты определения оптической плотности, измеряемой на спектрофотометре СФ-4А ($l = 1$ см) через 60 мин после сливания растворов. Исходные растворы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и KSCN готовят на 0,1 н. растворе HNO_3 , сливают в мерные колбы на 25 мл и доводят до метки 0,1 н. раствором HNO_3 .

На рис. 14 представлены диаграммы состав — D , из которых следует, что в растворе при $\text{pH} = 1$ и изученных концентрационных условиях образуется комплекс $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$.

Данные рис. 14 используют для расчета константы диссоциации комплекса $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ по формуле (60). С этой целью через начальные точки обеих ветвей кривых проводят прямые линии, продолжая их до взаимного пересечения. Найдено: $D'_0 = 1,16$ ($\lambda = 450$ нм), $D''_0 = 1,36$ ($\lambda = 460$ нм), $D'''_0 = 1,12$ ($\lambda = 470$ нм). Среднее значение константы диссоциации комплекса $\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}$, по данным изомолярной серии, равно: $K_1 = 0,31 \cdot 10^{-3}$.

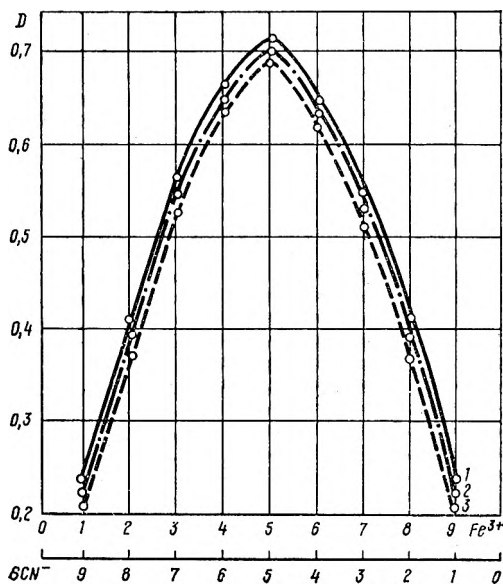


Рис. 14. Зависимость оптической плотности изомолярной серии растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ — KSCN — H_2O от длины волны:
1 — 460 нм; 2 — 450 нм; 3 — 470 нм.

Для определения K_1 по методу разбавления готовят раствор, содержащий по 0,75 мл 0,168 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и KSCN при общем объеме 25 мл, и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ФЭК-56М ($\lambda_{\text{эфф}} = 450$ нм, $l = 1$ мм). Затем раствор разбавляют в 3 раза и снова измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной светопоглощающего слоя $l = 3$ мм. Получены следующие данные: $D_1 = 0,95$; $D_2 = 0,42$. На основании этих результатов рассчитывают степень диссоциации комплекса ($\alpha = 0,75$) и по формуле (65) — значение константы диссоциации комплекса ($K_1 = 2,8 \cdot 10^{-3}$). По литературным данным [26, 27]: $K_1 = 1,12 \cdot 10^{-3}$ ($\mu = 0$), $K_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ ($\mu \approx 0,1$).

Задача 1. Исследовать комплексообразование в системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{KSCN} - \text{CH}_3\text{COCH}_3$. Ионы кобальта (II) взаимодействуют с SCN^- -ионами с образованием комплексов $[\text{Co}(\text{NCS})]^+$, $[\text{Co}(\text{NCS})_2]$, $[\text{Co}(\text{NCS})_3]^-$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ [30]. Роданидные комплексы кобальта (II) в водном растворе малоустойчивы, их устойчивость резко возрастает в слабосольватирующих органических растворителях, например, в ацетоне. На этом основано колориметрическое определение кобальта в этом растворителе.

Для выполнения задачи необходимо иметь ацетоновые растворы нитрата кобальта, роданида калия $5 \cdot 10^{-2}$ М концентрации. Измерить оптическую плотность растворов исходных компонентов, а также их смесей при различных мольных соотношениях (1 : 1, 1 : 2 и 1 : 5) в области 450—700 нм; в качестве раствора сравнения можно использовать ацетон или воду. По данным измерений построить кривые светопоглощения.

Определить состав комплексов, образующихся в растворе, по методу Остромысленского — Жоба, измеряя оптическую плотность изомолярной серии при $\lambda = 530, 580$ и 640 нм через 2 ч после сливания исходных растворов. На основании экспериментальных данных построить диаграмму состояния и определить состав комплексов в растворе. Для более точного вывода о составе комплексов, образующихся в растворе, необходимо в значения оптической плотности изомолярной серии внести соответствующие поправки на светопоглощение раствора нитрата кобальта. Используя диаграмму состав — ΔD ($\lambda = 530$ нм), рассчитать приближенное значение константы диссоциации простейшего комплекса по формуле (60), а также на основании дополнительных экспериментальных измерений — по формуле (61). Константа диссоциации комплекса $[\text{Co}(\text{NCS})]^+$ в ацетоне равна $2,7 \cdot 10^{-5}$.

Задача 2. Исследовать комплексообразование в системе $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{LiBr} - \text{CH}_3\text{COOH}$. Для выполнения задачи необходимо иметь безводную уксусную кислоту, безводный бромид лития и ацетат меди. Для обнаружения ступенчатого комплексообразования между ионами Cu^{2+} и Br^- в области 400—750 нм измерить оптическую плотность и построить кривые светопоглощения растворов, содержащих ацетат меди и бромид лития в различных мольных соотношениях. На основании кривых светопоглощения выбрать длины волн, при которых будет определяться состав комплексов, образующихся в растворе. Для определения состава комплексов по методу Остромысленского — Жоба приготовить изомолярные серии растворов $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{LiBr}$ с суммарной концент-

рацией $3,0 \cdot 10^{-4} M$, $5,0 \cdot 10^{-3} M$, $1 \cdot 10^{-2} M$ и измерить оптическую плотность при различных длинах волн и толщине поглощающего слоя через 30 мин после сливания исходных растворов. В значения оптических плотностей изомолярных серий внести поправку на поглощение ацетата меди.

Используя диаграмму ΔD — состав ($\Sigma c = 1 \cdot 10^{-3} M$), а также по методу разбавления Бабко рассчитать константу диссоциации комплекса $[CuHg_4]^{2-}$.

Метод сдвига равновесия. Определение состава комплекса. При спектрофотометрических исследованиях очень часто используют серии растворов с постоянной концентрацией металла-комплексобразователя и переменной концентрацией лиганда. Изучение таких серий дает возможность более полно охарактеризовать ступенчатое комплексообразование в растворе. Обычно готовят серию растворов так, чтобы содержание лиганда составляло 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 10; 20 M и т. д. на 1 моль центрального атома при постоянном общем объеме растворов, и измеряют оптическую плотность каждого раствора при нескольких длинах волн, выбранных на основании изучения спектров поглощения исходных компонентов и их смесей. При этом кислотность и ионная сила растворов должны быть одинаковыми во всех растворах серии. Полученные результаты изображают в виде диаграммы в координатах оптическая плотность (молярный коэффициент светопоглощения) — концентрация лиганда. В том случае, если в измеряемой области спектра поглощает не только комплекс, но и один из исходных компонентов, в значения D основной серии вносят соответствующие поправки и строят диаграмму ΔD — концентрация лиганда.

В зависимости от того, какие комплексы образуются в растворе (очень прочные, прочные, малопрочные), каковы их оптические свойства, диаграммы D (ΔD , ϵ) — состав приобретают различный вид.

При образовании в растворе очень прочных комплексов кривая зависимости D — состав имеет вид ломаной линии с точкой перегиба, которая может указывать на соотношение между компонентами в комплексе (рис. 15, а). Если при изменении общей концентрации исходных компонентов положение точки перегиба не меняется, это свидетельствует об образовании комплекса с установленным соотношением компонентов.

Ход кривой изменения оптической плотности от концентрации лиганда, представленной на рис. 15, б, наблюдается в тех случаях, когда в системе образуются малопрочные или близкие по оптическим свойствам комплексы. Если в растворе образуются комплексы, простейший из которых поглощает свет слабее, чем более сложный, то зависимость D (ϵ) —

состав имеет вид кривой, вогнутой к оси абсцисс. Зависимость D — состав может выражаться выпуклой или вогнутой к оси абсцисс кривой, которая непрерывно возрастает с увеличением концентрации лиганда или имеет перегиб при больших значениях соотношения $C_A : C_M$.

Если в изучаемой системе образуется малопрочный моноядерный комплекс и на кривой D — состав имеется горизонтальный участок, то состав комплекса можно определить графически. Такой вариант метода сдвига равновесия для определения соотношения компонентов в комплексе называется также *методом Бенга и Френча* [27].

Допустим, что в растворе образуется комплекс MA_n с константой устойчивости

$$\beta = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n}. \quad (69)$$

Обозначим оптическую плотность, при которой достигается полное связывание центрального атома в комплекс $[MA_n]$ (горизонтальный участок кривой, рис. 15, б), через D_0 , а оптическую плотность в каждой точке восходящей кривой $D = f(C_A)$ — через D_x . Тогда концентрация образовавшегося комплекса в каждой точке кривой будет определяться зависимостью

$$[MA_n] = C_M \frac{D_x}{D_0}, \quad (70)$$

где C_M — общая концентрация металла. Равновесную концентрацию металла можно вычислить из соотношения

$$[M] = C_M - [MA_n] = \frac{C_M (D_0 - D_x)}{D_0}. \quad (71)$$

Подставляя значения $[MA_n]$ и $[M]$ в выражение для константы устойчивости (69), получим:

$$\beta = \frac{D_x}{(D_0 - D_x)[A]^n}, \quad (72)$$

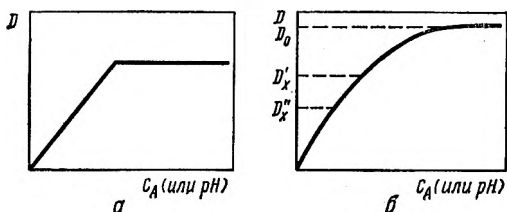


Рис. 15. Изменение оптической плотности растворов при образовании прочных (а) и малопрочных (б) комплексов.

или

$$\lg \frac{D_x}{D_0 - D_x} = n \lg [A] + \lg \beta. \quad (73)$$

Построив график, на оси ординат которого откладывают $\lg \frac{D_x}{D_0 - D_x}$, а на оси абсцисс — $\lg [A]$, получим прямую, тангенс угла наклона которой равен n .

Равновесную концентрацию лиганда определяют по уравнению

$$[A] = C_A - n [MA_n] = C_A - \frac{C_M D_x}{D_0} n = \frac{C_A D_0 - C_M D_x}{D_0} n. \quad (74)$$

Если концентрация комплекса в растворе очень мала по сравнению с концентрацией лиганда, то можно принять, что $[A] = C_A$. В таких случаях на оси абсцисс можно откладывать $\lg C_A$.

По соотношению (74) можно рассчитывать равновесную концентрацию лиганда, если он является нейтральной молекулой или анионом сильной кислоты. Если же лиганд — анион слабой кислоты, то равновесную концентрацию его рассчитывают с учетом рН раствора, констант диссоциации кислоты (K_k) и ее общей концентрации в исследуемом растворе:

$$[A^{x-}] = \frac{K_k [H_x A]}{[H^+]^x} = \frac{K_k C_A}{[H^+]^x}. \quad (75)$$

Следует отметить, что для комплексов металлов с анионами слабых кислот необходимо прежде всего установить область рН, наиболее благоприятную для полного образования комплекса. С этой целью готовят серию растворов с постоянной концентрацией центрального атома и некоторым постоянным избытком реактива, содержащего координируемый лиганд; в серии изменяется только рН раствора. Далее измеряют оптическую плотность приготовленной серии растворов и строят график D — рН. Место перехода кривой к горизонтальному участку указывает на оптимальные условия образования комплекса. В таких случаях для определения состава комплексов и расчета их количественных характеристик готовят серию растворов с постоянной концентрацией металла и переменной — лиганда при постоянном значении рН.

Указанный выше графический метод обработки спектрофотометрических данных пригоден также в случае образования нескольких комплексов. Если константы диссоциации этих ком-

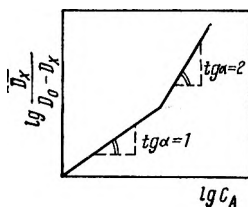
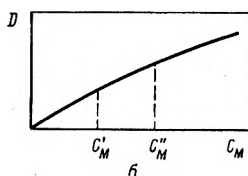
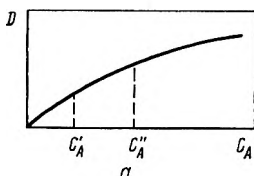


Рис. 16. Графическая зависимость $\lg \frac{D_x}{D_0 - D_x} - \lg C_A$ для системы, в которой образуется два комплекса составов 1:1, 1:2.

Рис. 17. Изменение оптической плотности растворов:

a — при постоянной концентрации металла и переменной лиганда; *б* — при постоянной концентрации лиганда и переменной металла.



плексов значительно отличаются друг от друга, то на графике $\lg \frac{D_x}{D_0 - D_x} - \lg C_A$ можно выбрать прямолинейные участки с различными наклонами к оси абсцисс, по которым определяют значения n (рис. 16).

Определение констант диссоциации комплексов. При отсутствии ступенчатого комплексообразования приближенные значения константы образования комплекса можно получить как отрезок на ординате, отсекаемый прямой при построении зависимости (73). Если на кривой $D = f(C_A)$ достигается горизонтальный участок (см. рис. 15), приближенное значение константы диссоциации комплекса можно получить, допуская, что при $D_x = 1/2 D_0$ половина металла связана в комплекс. Тогда $[M] = [MA_n]$, следовательно:

$$K = \frac{[M][A]^n}{[MA_n]} = [A]^n. \quad (76)$$

Таким образом, зная n и равновесную концентрацию лиганда, определенную по графику при $D_x = D_0/2$, можно рассчитать приближенное значение константы диссоциации комплекса.

В случае образования малопрочного комплекса, когда на кривой $D = f(C_A)$ при $C_M = \text{const}$ не достигается насыщения (рис. 17, *a*), константу диссоциации простейшего комплекса можно определить следующим образом [27]. Исследуют участок кривой, где концентрация лиганда невелика. Обозначим концентрацию комплекса MA через C_k . Если комплекс

МЛ малопропрочный, можно принять $[A] \approx C_A$; равновесная концентрация металла равна: $[M] = C_M - C_K$, тогда

$$K = \frac{[M][A]}{[MA]} = \frac{(C_M - C_K)C_A}{C_K} \quad (77)$$

Для определения концентрации комплекса (C_K) берут какие-либо два раствора серии с общими концентрациями лиганда C_1 и C_2 соответственно (значение C_M постоянно). Соответствующие значения концентраций окрашенного комплекса, образовавшегося в первом и во втором растворах, обозначим через C'_K и C''_K , а значения оптической плотности — D_1 и D_2 . В соответствии с уравнением (77) для двух растворов серии можно записать:

$$\frac{(C_M - C'_K) C_1}{C'_K} = \frac{(C_M - C''_K) C_2}{C''_K} \quad (78)$$

Если $C_2 > C_1$, то

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{C''_K}{C'_K} = p, \text{ или } C''_K = pC'_K \quad (79)$$

Значение величины p определяют экспериментально; оно соответствует увеличению оптической плотности при переходе от первого раствора ко второму. Подставляя в уравнение (78) вместо C''_K его значение из (79), получим:

$$\frac{(C_M - C'_K) C_1}{C'_K} = \frac{(C_M - pC'_K) C_2}{pC'_K} \quad (80)$$

или

$$C'_K = \frac{C_M (C_2 - pC_1)}{p(C_2 - C_1)} \quad (81)$$

Рассчитав величину C'_K , можно определить константу диссоциации комплекса:

$$K = \frac{(C_M - C'_K) C_1}{C'_K} \quad (82)$$

Если исследовать зависимость оптической плотности раствора от концентрации металла при $C_A = \text{const}$ (рис. 17,б), то константу диссоциации комплекса можно рассчитать по формуле

$$K = \frac{(C_A - C'_K) C'_M}{C'_K} \quad (83)$$

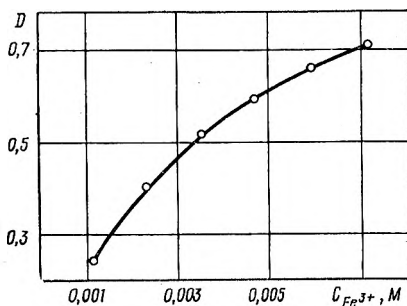


Рис. 18. Изменение оптической плотности системы $Fe(NO_3)_3-KSCN-H_2O$ при постоянной концентрации роданида калия и переменной — нитрата железа ($pH = 1$, $C_{KSCN} = 3,2 \cdot 10^{-4} M$).

где

$$C'_K = \frac{C_A (C''_M - p C'_M)}{p (C''_M - C'_M)} \quad (84)$$

при условии, что $C''_M \gg C_M$.

Пример. Определение константы диссоциации роданидного комплекса железа (II) $[Fe(NCS)]^{2+}$. Для определения константы диссоциации этого комплекса в 6 мерных колб на 25 мл наливают по 5 мл 0,5 н. раствора HNO_3 , 2 мл $4 \cdot 10^{-3} M$ раствора $KSCN$,

а затем прибавляют 1, 2, 3, 4, 5, 6 мл 0,03 M раствора $Fe(NO_3)_3$. Объемы растворов доводят водой до метки. Через 20 мин после сливания исходных компонентов измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре СФ-26 при $\lambda = 460$ нм и толщине поглощающего слоя 1 см. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 18. Затем попарно берут растворы серии ($C_2 > C_1$), определяют отношение оптических плотностей этих растворов (79) и по формуле (84) рассчитывают концентрацию комплекса $[Fe(NCS)]^{2+}$, а затем по формуле (83) — его константу диссоциации. Все необходимые для расчета величины приведены в табл. 5.

Таблица 5. Определение константы диссоциации комплекса $[Fe(NCS)]^{2+}$ по методу сдвига равновесия

Количество $Fe(NO_3)_3$, мл	$C_{Fe^{3+}}, M$	D	p	$C_K \cdot 10^4$	$K \cdot 10^4$
1	0,0012	0,240	1,67	0,64	4,8
2	0,0024	0,400	1,28	1,10	4,6
3	0,0036	0,510	1,15	1,53	3,9
4	0,0048	0,585	1,11	1,61	4,7
5	0,0060	0,650	1,07	1,95	3,8
6	0,0072	0,695	—	—	—

$$K_{cp} = 4,4 \cdot 10^{-3}$$

Задача. Определить состав и константу диссоциации пероксидного комплекса титана, образующегося в кислой среде. В зависимости

от pH раствора титан (IV) образует с пероксидом водорода в водном растворе различные по составу и прочности комплексы [31].

В кислом растворе титан (IV) с пероксидом водорода образует комплекс желтого цвета. Для определения состава комплекса и расчета константы диссоциации по методу сдвига равновесия необходимо приготовить 10^{-2} M раствор TiCl_4 (на 5 н. растворе HCl) и 10^{-2} M раствор H_2O_2 . Поскольку водные растворы TiCl_4 и H_2O_2 в видимой части спектра свет не поглощают, для выбора рабочей области измерения оптической плотности растворов необходимо снять кривые светопоглощения (на спектрофотометре) смесей исходных компонентов при различных мольных соотношениях $\text{TiCl}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1; 1 : 2; 1 : 5$. В качестве раствора сравнения использовать воду.

Для выполнения задачи в мерные колбы на 25 мл внести по 2,5 мл 10^{-2} M раствора TiCl_4 и 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 2,5; 5,0; 7,5 мл 10^{-2} M раствора H_2O_2 . Довести растворы до метки 2 н. раствором HCl.

Оптическую плотность измерять через 2 ч после сливания исходных растворов; определить состав комплекса, построив зависимость (73). Используя участок кривой $D - C_A$, где концентрация лиганда невелика, рассчитать с помощью уравнений (81), (82) концентрацию комплекса и определить константу его диссоциации.

Для определения состава комплекса и расчета константы диссоциации можно также использовать серию растворов с постоянной концентрацией пероксида водорода и переменной — тетраоксида титана (концентрации веществ указаны выше). Для расчета концентрации комплекса и константы диссоциации использовать уравнения (84) и (83). Среднее значение константы диссоциации пероксидного комплекса титана, образующегося в указанных условиях, равно $\sim 1 \cdot 10^{-4}$.

Спектрофотометрический вариант метода Бьеррума. В том случае, когда на кривой $D = f(C_A)$ ($C_M = \text{const}$) не достигается постоянство оптической плотности, для обработки результатов исследования комплексообразования в растворе можно использовать спектрофотометрический вариант метода Бьеррума, или так называемый *метод соответственных растворов*. Под соответственными понимают такие растворы, в которых концентрации исходных компонентов различны, а значения среднего координационного числа \bar{n} , равновесной концентрации лиганда $[A]$, кажущегося молярного коэффициента светопоглощения $\bar{\epsilon}$ — одинаковы.

Для выбора соответственных растворов готовят две серии растворов, в которых концентрация металла постоянна, а концентрация лиганда постепенно возрастает. При этом концентрации металла в двух сериях различаются между собой в 2—3 раза. Оптическую плотность всех растворов этих серий измеряют при определенной длине волны, выбранной на основании изучения спектров поглощения исходных компонентов и их смесей. Во всех изучаемых растворах поддерживается постоянная ионная сила и кислотность. Затем для растворов обеих серий рассчитывают значения кажущегося молярного коэффициента светопоглощения $\bar{\epsilon}$ по формуле (43) и строят графиче-

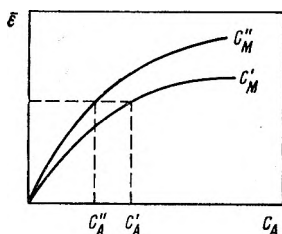


Рис. 19. Зависимость $\bar{\epsilon}$ от общей концентрации лиганда, используемая для выбора соответственных растворов ($C'_M > C''_M$).

скую зависимость $\bar{\epsilon}$ от общей концентрации лиганда (рис. 19). Точкам с одинаковыми значениями $\bar{\epsilon}$ отвечают соответственные растворы, для которых по графику находят значения C'_A и C''_A при данных C'_M и C''_M (рис. 19). Равновесную концентрацию лиганда и \bar{n} можно рассчитать, используя функцию Бьеррума. Для двух любых растворов можно записать:

$$\bar{n}_1 = \frac{C'_A - [A]'}{C'_M}; \quad (85)$$

$$\bar{n}_2 = \frac{C''_A - [A]''}{C''_M}. \quad (86)$$

Поскольку для соответственных растворов $\bar{n}_1 = \bar{n}_2$, $[A]' = [A]''$, решая уравнения (85) и (86) относительно $[A]$ или \bar{n} , находим:

$$[A] = \frac{C'_M C''_A - C''_M C'_A}{C'_M - C''_M}; \quad (87)$$

$$\bar{n} = \frac{C'_A - C''_A}{C'_M - C''_M}. \quad (88)$$

Значения величин $[A]$ и \bar{n} для соответственных растворов можно определить другим способом. С этой целью готовят 5—6 серий растворов с разными концентрациями металла и строят зависимость $\bar{\epsilon} = f(C_A)$. Для каждого значения $\bar{\epsilon}$ находят соответствующие значения общей концентрации лиганда C_A и затем строят зависимость $C_A = f(C_M)$. Получают ряд прямых. При этом равновесная концентрация лиганда определяется как отрезок на ординате, а \bar{n} численно равно тангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс в соответствии с уравнением

$$C_A = \bar{n}C_M + [A]. \quad (89)$$

Полученные значения \bar{n} и $[A]$ используют далее для построения кривой образования, по которой рассчитывают ступенчатые константы устойчивости.

Спектрофотометрический вариант метода Бьеррума применим в том случае, если комплексообразование в растворе происходит ступенчато с образованием моноядерных, не очень прочных комплексов. При этом исследуемые растворы должны подчиняться закону Ламберта—Бэра.

Пример. Определение ступенчатых констант устойчивости роданидных комплексов кобальта в водно-ацетонных растворах. Взаимодействие кобальта (II) с роданид-ионами в ацетоне происходит ступенчато с образованием комплексов $[\text{Co}(\text{NCS})_n]^{2-n}$ ($n=1-4$) [30]. Установлено, что максимум поглощения в спектрах растворов, содержащих исходные компоненты в различных мольных соотношениях, смещается в сторону больших длин волн по мере увеличения концентрации роданида. Так, простейший комплекс $[\text{Co}(\text{NCS})]^+$ характеризуется максимумом светопоглощения при 530 нм, комплекс состава 1 : 2 — при 570 нм, состава 1 : 4 — при 650 нм.

Для выполнения задачи необходимо иметь водные 0,5 М раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 1 М раствор KSCN , 2 М раствор LiNO_3 и ацетон.

Чтобы определить константу устойчивости простейшего комплекса $[\text{Co}(\text{NCS})]^+$, готовят серию растворов в мерных колбах на 25 мл, в которые помещают по 2,5 мл 0,5 М раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75; 2,0; 2,5 мл 1 М раствора KSCN , 2,0 М раствор LiNO_3 (для создания ионной силы), 12,5 мл ацетона и объем доводят водой до метки. Во второй серии растворов берут по 5,0 мл 0,5 М раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и такие же количества раствора KSCN , как в первой серии. Оптическую плотность растворов измеряют через 30 мин после их приготовления на ФЭК-56 М (светофильтры № 6, $\lambda_{\text{эфф}} = 540$ нм) при толщине светопоглощающего слоя $l = 2$ см. В кювету сравнения вносят водно-ацетоновый раствор.

Таблица 6. Данные для определения константы устойчивости комплекса $[\text{Co}(\text{NCS})]^+$ в водно-ацетоновом растворе

$C_{\text{Co}^{2+}}, \text{M}$	$C_{\text{SCN}^-}, \text{M}$	D_1	ϵ_1	$C_{\text{Co}^{2+}}, \text{M}$	$C_{\text{SCN}^-}, \text{M}$	D_2	ϵ_2	n	$[\text{SCN}^-] \cdot 10^2$	$-\lg[\text{SCN}^-]$
1 серия				2 серия						
0,1	0,02	0,075	0,37	0,05	0,02	0,065	0,65	0,28	0,6	-2,22
0,1	0,03	0,120	0,60	0,05	0,03	0,105	1,05	0,40	1,0	-2,00
0,1	0,04	0,180	0,90	0,05	0,04	0,140	1,40	0,56	1,4	-1,85
0,1	0,05	0,220	1,10	0,05	0,05	0,160	1,60	0,76	1,5	-1,82
0,1	0,06	0,250	1,25	0,05	0,06	0,180	1,80	—	—	—
0,1	0,07	0,280	1,40	0,05	0,07	0,195	1,95	—	—	—
0,1	0,08	0,310	1,55	0,05	0,08	0,212	2,12	—	—	—
0,1	0,10	0,350	1,75	0,05	0,10	0,225	2,25	—	—	—

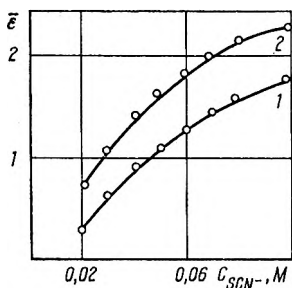


Рис. 20. Зависимость $\bar{\epsilon}$ от концентрации роданида калия. Общая концентрация нитрата кобальта: 1 — 0,1 М; 2 — 0,05 М.

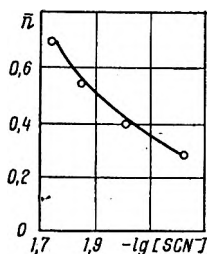


Рис. 21. Кривая образования системы Co^{2+} — SCN^- в водно-ацетоновом растворе (определение β_1).

На основании полученных значений оптической плотности растворов (табл. 6) рассчитывают кажущийся молярный коэффициент поглощения ($\bar{\epsilon}_1$ и $\bar{\epsilon}_2$) и строят графическую зависимость $\bar{\epsilon}$ — C_{KSCN} , представленную на рис. 20. По формулам (87), (88) с использованием данных рис. 20 определяют равновесную концентрацию лиганда и среднее координационное число для соответственных растворов. На основании полученных значений \bar{n} и $[\text{SCN}^-]$ строят функцию образования (рис. 21), по которой определяют значение константы устойчивости простейшего роданидного комплекса кобальта в водно-ацетоновом растворе. Получают: $\bar{\beta}_1 = 76$ ($K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$).

Для определения ступенчатых констант устойчивости $\bar{\beta}_2$, $\bar{\beta}_3$, $\bar{\beta}_4$ готовят новые две серии растворов, содержащие соответственно 0,5 и 1,0 мл 0,25 М раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 1,0; 1,25; 1,50; 2,0; 2,5; 3,5; мл 1 М раствора KSCN . Во все растворы добавляют по 2,5 мл 2,0 М раствора LiNO_3 , 12,5 мл ацетона и доводят объем водой до 25 мл. Оптическую плотность растворов измеряют через 30 мин после сливания исходных компонентов на ФЭК-56 М (светофильтр № 9, $\lambda_{\text{эфф}} = 630$ нм) при толщине светопоглощающего слоя 0,3 см. В кювету сравнения помещают водно-ацетоновый раствор (50 % ацетона по объему). Затем строят кривые зависимости $\bar{\epsilon} = f(C_{\text{KSCN}})$ для двух серий растворов (табл. 7, рис. 22) и рассчитывают равновесную концентрацию лиганда и среднее координационное число для соответственных растворов. На основании значений \bar{n} и $[\text{SCN}^-]$ строят функцию образования (рис. 23) и определяют приближенные значения ступенчатых констант устойчивости (диссоциации) комплексов: $\bar{\beta}_2 = 24$ ($\bar{K}_2 = 4,2 \times 10^{-2}$), $\bar{\beta}_3 = 20,0$ ($\bar{K}_3 = 5,0 \cdot 10^{-2}$), $\bar{\beta}_4 = 16$ ($\bar{K}_4 = 6,0 \cdot 10^{-2}$).

Таблица 7. Данные для определения ступенчатых констант устойчивости ($\bar{\beta}_2, \bar{\beta}_3, \bar{\beta}_4$) роданидных комплексов кобальта в водно-ацетоновых растворах

$C_{Co^{2+}}, M$	$C_{SCN^{-}}, M$	D_1	ϵ_1	$C_{Co^{2+}}, M$	$C_{SCN^{-}}, M$	D_2	ϵ_2	n	$[SCN^{-}] \cdot 10^2$	$-\lg[SCN^{-}]$
1 серия				2 серия						
0,01	0,04	0,120	40	0,005	0,04	0,075	50	0,8	3,6	—1,44
0,01	0,05	0,250	85	0,005	0,05	0,150	100	1,6	4,4	—1,36
0,01	0,06	0,410	137	0,005	0,06	0,250	167	2,0	5,0	—1,30
0,01	0,08	0,675	225	0,005	0,08	0,450	300	2,4	5,2	—1,28
0,01	0,10	0,910	303	0,005	0,10	0,625	417	3,2	5,8	—1,24
0,01	0,14	1,070	357	0,005	0,14	0,870	580	4,0	6,0	—1,22

Задача 1. Определить ступенчатые константы устойчивости бромидных комплексов кобальта в этиловом спирте. Для выполнения задачи необходимо иметь спиртовые растворы бромида кобальта, бромида лития и этиловый спирт. Бромид кобальта можно получить по методике, описанной в работе [6]. Взаимодействие ионов кобальта с бромид-ионами в этиловом спирте происходит ступенчато с образованием комплексов различного состава с различными максимумами светопоглощения: $[CoBr]^+ \sim 540$ нм, $CoBr_2 \sim 590$ нм, $[CoBr_3]^- \sim 640$ нм, $[CoBr_4]^{2-} \sim 670$ нм, $[CoBr_5]^{3-} \sim 700$ нм и $[CoBr_6]^{4-} \sim 720$ нм [32].

Для определения констант устойчивости бромидных комплексов кобальта в мерных колбах на 25 мл приготовить две серии растворов с общей концентрацией $CoBr_2$ $1 \cdot 10^{-3}$ М и $2 \cdot 10^{-3}$ М; концентрация бромида лития должна изменяться от $1 \cdot 10^{-3}$ до 0,25 М (приготовить

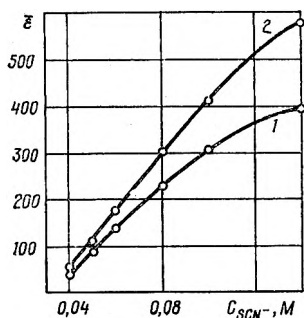


Рис. 22. Зависимость ϵ от концентрации роданида калия.

Общая концентрация соли нитрата кобальта: 1 — 0,01 М; 2 — 0,005 М.

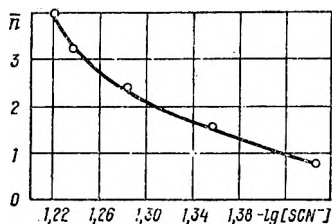


Рис. 23. Кривая образования системы $Co^{2+}-SCN^{-}$ в водно-ацетоновом растворе (определение $\bar{\beta}_2, \bar{\beta}_3, \bar{\beta}_4$).

7—8 растворов). Оптическую плотность растворов измерять при $\lambda = 720$ нм через 1 ч после их сливания. Рассчитать значения $\bar{\epsilon}$ и для обеих серий растворов на одном графике построить зависимость $\bar{\epsilon} = f(C_{\text{LiBr}})$, а далее обработать полученные результаты по методу Бьеррума. На основании значений \bar{n} и $[\text{Br}^-]$ построить функцию образования, по которой определить приближенные значения ступенчатых констант устойчивости. По литературным данным, константы устойчивости бромидных комплексов кобальта в абсолютном этаноле имеют следующие значения: $\bar{\beta}_1 = 219$, $\bar{\beta}_2 = 30$, $\bar{\beta}_3 = 12$, $\bar{\beta}_4 = 7$ (20 °C); $\bar{\beta}_1 = 741$, $\bar{\beta}_2 = 111$, $\bar{\beta}_3 = 58$, $\bar{\beta}_4 = 21$, $\bar{\beta}_5 = 8$, $\bar{\beta}_6 = 2$ (40 °C).

Задача 2. Определить состав и ступенчатые константы диссоциации пиридинатных комплексов меди в воде. Для выполнения задачи необходимо иметь водные растворы соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и пиридина (Py).

Снять кривые светопоглощения системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$ при различных мольных соотношениях (1 : 5; 1 : 10; 1 : 20) основных компонентов и на их основании выбрать рабочие значения длин волн.

Приготовить две серии растворов с концентрациями $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, равными 0,01 М, 0,02 М, и переменной — пиридина ($5 \cdot 10^{-3} - 0,15$ М). Измерить оптическую плотность растворов при 650 нм.

На основании экспериментальных данных построить кривые $\bar{\epsilon} = f(C_{\text{Py}})$. Для соответственных растворов рассчитать равновесную концентрацию лиганда [Py] и среднее координационное число.

Используя значения \bar{n} и [Py], построить графическую зависимость $\bar{n} = f(-\lg [\text{Py}])$, на основании которой определить приближенные значения константы диссоциации пиридинатных комплексов меди в воде. Сопоставить устойчивость монопиридинат меди в воде и ацетоне. Оптическую плотность в ацетоне измерять при тех же длинах волн и концентрациях нитрата меди, что и в водном растворе. По литературным данным [33], в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$ образуются комплексы $[\text{CuPy}]^{2+}$, $[\text{CuPy}_2]^{2+}$ и $[\text{CuPy}_3]^{2+}$ с константами диссоциации: $\bar{K}_1 = 4,1 \cdot 10^{-3}$; $\bar{K}_2 = 1,1 \cdot 10^{-2}$; $\bar{K}_3 = 4,5 \cdot 10^{-2}$; в ацетоне — $\bar{K}_1 = 3,8 \cdot 10^{-5}$.

Определение константы диссоциации комплекса по методу Комаря. Этот метод [34] применим в том случае, если состав комплекса в растворе известен, и дает удовлетворительные результаты при образовании в растворе одного комплекса простейшего состава, например MA или MA_2 . Для определения константы диссоциации комплекса находят сначала его молярный коэффициент светопоглощения ϵ , а затем рассчитывают константу диссоциации.

Допустим, в растворе образуется комплекс MA_n . Для расчета константы диссоциации комплекса готовят растворы, в которых компоненты M и A взяты в соотношениях, соответствующих составу комплекса, и измеряют их оптические плотности. Значения общей концентрации компонентов изменяются в узких пределах. Пусть в одном из растворов общая концентрация металла равна C_1 , лиганда — C_A^1 , во втором —

C_2 и C_A^{II} , а оптические плотности равны соответственно D_1 и D_2 . Для каждого из двух растворов можно записать:

$$D_1 = \varepsilon l C_K^I, \quad D_2 = \varepsilon l C_K^{II}; \quad (90)$$

$$C_A^I = nC_1, \quad C_A^{II} = nC_2; \quad (91)$$

$$[A^I] = C_A^I - nC_K^I, \quad [A^{II}] = C_A^{II} - nC_K^{II}; \quad (92)$$

$$[M^I] = C_1 - C_K^I, \quad [M^{II}] = C_2 - C_K^{II}, \quad (93)$$

где l — толщина слоя, см; $[A^I]$, $[A^{II}]$ — равновесные концентрации лиганда соответственно в первом и втором растворах; C_K^I и C_K^{II} — концентрации образовавшихся комплексов; $[M^I]$ и $[M^{II}]$ — равновесные концентрации ионов металла в каждом растворе.

Константу диссоциации комплекса (для каждого из растворов) можно записать так:

$$K = \frac{[M][A]^n}{[MA_n]} = \frac{\left(C_1 - \frac{D_1}{\varepsilon l}\right) \left(nC_1 - n\frac{D_1}{\varepsilon l}\right)^n}{D_1 (\varepsilon l)^{-1}}; \quad (94)$$

$$K = \frac{[M][A]^n}{[MA_n]} = \frac{\left(C_2 - \frac{D_2}{\varepsilon l}\right) \left(nC_2 - n\frac{D_2}{\varepsilon l}\right)^n}{D_2 (\varepsilon l)^{-1}}, \quad (95)$$

или

$$\frac{\left(C_1 - \frac{D_1}{\varepsilon l}\right) \left(nC_1 - n\frac{D_1}{\varepsilon l}\right)^n}{D_1 (\varepsilon l)^{-1}} = \frac{\left(C_2 - \frac{D_2}{\varepsilon l}\right) \left(nC_2 - n\frac{D_2}{\varepsilon l}\right)^n}{D_2 (\varepsilon l)^{-1}}. \quad (96)$$

После сокращения и преобразований выражения (96) получим:

$$D \left(C_1 - \frac{D_1}{\varepsilon l}\right)^{n+1} = D_1 \left(C_2 - \frac{D_2}{\varepsilon l}\right)^{n+1}, \quad (97)$$

откуда

$$\frac{n+1\sqrt[n+1]{D_2}}{n+1\sqrt[n+1]{D_1}} = \frac{C_2 - \frac{D_2}{\varepsilon l}}{C_1 - \frac{D_1}{\varepsilon l}}. \quad (98)$$

или

$$C_1^{n+1} \sqrt[n+1]{D_2} - \frac{D_1}{\varepsilon l} n+1\sqrt[n+1]{D_2} = C_2^{n+1} \sqrt[n+1]{D_1} - \frac{D_2}{\varepsilon l} n+1\sqrt[n+1]{D_1}. \quad (99)$$

Умножая последнее равенство на εl и перенося все члены с ε в одну сторону, получим:

$$\varepsilon l C_1^{n+1} \sqrt[n+1]{D_2} - \varepsilon l C_2^{n+1} \sqrt[n+1]{D_1} = D_1^{n+1} \sqrt[n+1]{D_2} - D_2^{n+1} \sqrt[n+1]{D_1}. \quad (100)$$

Отсюда можно получить формулу для вычисления молярного коэффициента поглощения комплекса:

$$\varepsilon = \frac{1}{l} \cdot \frac{D_1^{n+1} \sqrt[n]{D_2} - D_2^{n+1} \sqrt[n]{D_1}}{C_1^{n+1} \sqrt[n]{D_2} - C_2^{n+1} \sqrt[n]{D_1}}. \quad (101)$$

На практике обычно готовят несколько растворов стехиометрического состава с различными значениями C_M , $C_A = nC_M$ и измеряют их оптические плотности. Измерения оптической плотности следует проводить в строго одинаковых условиях (рН раствора, длина волны, толщина слоя, температура, ионная сила). Беря попарно значения C_i и D_i , по формуле (101) рассчитывают несколько значений ε и находят его среднее значение, которое затем подставляют в равенство (94) для расчета константы диссоциации комплекса.

Приведенные выше соотношения справедливы для случая, когда в растворе образуется один окрашенный комплекс МА из неокрашенных компонентов М и А, причем А — анион сильной кислоты. Если в измеряемой области спектра поглощает не только комплекс, но и соль металла, концентрацию комплекса, например, для первого раствора, рассчитывают по формуле

$$C_K^I = \frac{D_1 - C_M \varepsilon_2 l}{l (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}, \quad (102)$$

где ε_2 — молярный коэффициент поглощения соли металла-комплексобразователя.

Пример. Определение константы диссоциации комплекса $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ по методу Комаря. В этанольных растворах при $\sim 10^{-4} \text{ M}$ концентрации исходных компонентов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и KSCN при отсутствии избытка роданид-иона образуется простейший комплекс состава $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ [35]. Для расчета константы диссоциации этого комплекса по методу Комаря используют 0,01 M раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, приготовленный на 0,1 н. растворе HNO_3 , а также водный 0,01 M раствор KSCN .

В четыре мерные колбы на 25 мл вносят по 1; 0,75; 0,5 и 0,3 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и KSCN ; доводят до метки этиловым спиртом. Сразу же после приготовления исходных растворов измеряют их оптическую плотность на СФ-26 при $\lambda = 460 \text{ нм}$ и толщине светопоглощающего слоя $l = 1 \text{ см}$. Затем находят молярный коэффициент светопоглощения комплекса по формуле (101) и, используя среднее его значение, рассчитывают константу диссоциации комплекса по формуле (94). Полученные данные приведены в табл. 8. Найдено, что среднее значение константы

диссоциации комплекса $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ в этиловом спирте равно $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 8. Определение константы диссоциации комплекса $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ в этаноле по методу Комара

$C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot 10^3, M$	$C_{\text{SCN}^-} \cdot 10^3, M$	D_{480}	$\epsilon_{\text{ср}}$	$K_1 \cdot 10^5$
0,40	0,40	0,560	1640	1,02
0,30	0,30	0,408	1569	0,62
0,20	0,20	0,263	1563	0,61
0,12	0,12	0,152	—	—

Задача. Определить константу диссоциации пероксидного комплекса титана, образующегося в кислой среде. Для выполнения задачи необходимо иметь исходный $1 \cdot 10^{-2} M$ раствор TiCl_4 (на 2 н. растворе HCl) и $1 \cdot 10^{-2} M$ раствор H_2O_2 .

В мерные колбы на 25 мл внести по 2,5; 2,25; 2,0; 1,75; 1,50; 1,25 мл хлорида титана и пероксида водорода; довести раствор до метки 2 н. раствором HCl . Оптическую плотность растворов измерять при $\lambda = 420$ нм через 30 мин после их сливания. На основании экспериментальных данных рассчитать молярный коэффициент светопоглощения комплекса по формуле (101). Используя среднее значение ϵ , по формуле (94) определить константу диссоциации пероксидного комплекса титана.

Определение констант устойчивости комплексов по методу Яцимирского. Метод [26] применим для определения констант устойчивости не очень прочных окрашенных комплексов.

Допустим, лиганд A в растворе образует с ионами металла M ряд комплексов: $MA, MA_2 \dots MA_N$, прочность которых характеризуется соответствующими константами устойчивости $\beta_1, \beta_2 \dots \beta_N$. Для определения этих констант готовят серию растворов с постоянной концентрацией металла M , переменной — лиганда A и измеряют их оптическую плотность. Для каждого раствора серии можно рассчитать среднее (условное) значение молярного коэффициента поглощения:

$$\bar{\epsilon} = \frac{D}{C_M l}. \quad (103)$$

Оптическая плотность раствора по закону Бугера — Ламберта — Бэра может быть выражена уравнением

$$\frac{D}{l} = \epsilon_0 [M] + \epsilon_1 [MA] + \epsilon_2 [MA_2] + \dots + \epsilon_N [MA_N], \quad (104)$$

где $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2 \dots \epsilon_N$ — истинные молярные коэффициенты поглощения соответственно для $M, MA, MA_2 \dots MA_N$.

Подставив в уравнение (103) значение D из уравнения (104), величину C_M — из уравнения (17), заменив затем концентрации комплексов их значениями, используя соответствующие константы устойчивости, и поделив числитель и знаменатель на величину $[M]$, получим выражение для среднего молярного коэффициента поглощения:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_1 \beta_1 [A] + \epsilon_2 \beta_2 [A]^2 + \dots + \epsilon_N \beta_N [A]^N}{1 + \beta_1 [A] + \beta_2 [A]^2 + \dots + \beta_N [A]^N}. \quad (105)$$

Вычитая из левой и правой части уравнения (105) значение ϵ_0 , получим:

$$\Delta \bar{\epsilon} = \frac{\Delta \epsilon_1 \beta_1 [A] + \Delta \epsilon_2 \beta_2 [A]^2 + \dots + \Delta \epsilon_N \beta_N [A]^N}{1 + \beta_1 [A] + \beta_2 [A]^2 + \dots + \beta_N [A]^N}, \quad (106)$$

где $\Delta \bar{\epsilon} = \bar{\epsilon} - \epsilon_0$, $\Delta \epsilon_1 = \epsilon_1 - \epsilon_0$, $\Delta \epsilon_2 = \epsilon_2 - \epsilon_0$, ..., $\Delta \epsilon_N = \epsilon_N - \epsilon_0$.

Поскольку значение $\Delta \bar{\epsilon}$ можно определить из экспериментальных данных, задача сводится к расчету $\Delta \epsilon_i$ и β_i .

В результате выполнения серийных определений можно получить большое число значений $\Delta \bar{\epsilon}$ и, следовательно, большое число уравнений типа (106)*. Метод решения рассматриваемых уравнений сводится к построению ряда вспомогательных функций и экстраполяции их на нулевое значение переменной.

Рассмотрим вспомогательную функцию f_1 :

$$f_1 = \frac{\Delta \bar{\epsilon}}{[A]}. \quad (107)$$

Из уравнения (106) следует:

$$f_1 = \frac{\Delta \epsilon_1 \beta_1 + \Delta \epsilon_2 \beta_2 [A] + \dots + \Delta \epsilon_N \beta_N [A]^{N-1}}{1 + \beta_1 [A] + \beta_2 [A]^2 + \dots + \beta_N [A]^N}. \quad (108)$$

Экстраполяция f_1 на нулевую концентрацию лиганда дает величину $\Delta \epsilon_1 \beta_1 = a_1$. Для того чтобы найти произведение $\Delta \epsilon_1 \beta_1$, необходимо построить график, на оси ординат которого откладывают значение $\Delta \bar{\epsilon}/[A]$, на оси абсцисс — равновесную концентрацию лиганда, и экстраполировать полученную кривую на нулевую концентрацию лиганда. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, численно равен $a_1 = \Delta \epsilon_1 \beta_1$.

* Уравнение (106) справедливо не только для молярных коэффициентов поглощения, но и для оптических плотностей, если все измерения проводить в кювете с одной и той же толщиной светопоглощающего слоя.

Отнимем от левой и правой части уравнения (108) найденное по графику значение $\Delta\epsilon_1\beta_1$ и построим новую вспомогательную функцию f_2 :

$$f_2 = \frac{f_1 - \Delta\epsilon_1\beta_1}{[A]}. \quad (109)$$

Откладывая на оси ординат величину f_2 , а на оси абсцисс — $[A]$ и экстраполируя полученную кривую на нулевое значение $[A]$, получаем на оси ординат отрезок, численно равный $\Delta\epsilon_2\beta_2 - \Delta\epsilon_1\beta_1^2 = a_2$.

Аналогично можно построить и другие вспомогательные функции — f_3 и f_4 и т. д. В общем виде

$$f_i = \frac{f_{i-1} - a_{i-1}}{[A]}. \quad (110)$$

Экстраполяция такой функции на нулевую концентрацию лиганда дает возможность определить значения:

$$\lim f_i = a_i = \Delta\epsilon_i\beta_i - \Delta\epsilon_i\beta_i^i. \quad (111)$$

Таким образом, графическим методом можно определить произведение величин $\Delta\epsilon_i\beta_i$. Для того чтобы найти константы β_i , числитель и знаменатель правой части уравнения (106) поделим на $[A]^N$ и введем обозначение $y = 1/[A]$. Тогда получим:

$$\Delta\epsilon = \frac{\Delta\epsilon_N\beta_N + \Delta\epsilon_{N-1}\beta_{N-1}y + \dots + \Delta\epsilon_1\beta_1y^{N-1}}{\beta_N + \beta_{N-1}y + \dots + \beta_1y^{N-1} + y^N}. \quad (112)$$

Построив график в координатах $\Delta\epsilon$ (ордината) — y (абсцисса) и экстраполируя значение $\Delta\epsilon$ на нулевое значение y , можно определить $\Delta\epsilon_N$ ($\lim_{y \rightarrow 0} \Delta\epsilon = b_1 = \Delta\epsilon_N$).

Затем построим вспомогательную функцию:

$$\varphi_1 = \frac{\Delta\epsilon - b_1}{y}. \quad (113)$$

При экстраполяции φ_1 на нулевое значение y получим:

$$\lim \varphi_1 = b_2 = (\Delta\epsilon_{N-1} - \Delta\epsilon_N) \frac{\beta_{N-1}}{\beta_N}. \quad (114)$$

Аналогично строят функции $\varphi_2, \varphi_3 \dots \varphi_{N-1}$ и экстраполируют их на нулевое значение y .

При сочетании значений, полученных экстраполяцией функций $\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_{N-1}$, со значениями, полученными экстраполяцией функций $f_1, f_2 \dots f_N$, можно определить $\beta_1, \beta_2 \dots \beta_N$.

и $\Delta\epsilon_1, \Delta\epsilon_2 \dots \Delta\epsilon_N$. Так, например, при наличии в растворе только двух комплексов — MA и MA_2 — получим:

$$a_1 = \Delta\epsilon_1\beta_1; \quad a_2 = \Delta\epsilon_2\beta_2 - \Delta\epsilon_1\beta_1^2;$$

$$b_1 = \Delta\epsilon_2; \quad b_2 = (\Delta\epsilon_1 - \Delta\epsilon_2) \frac{\beta_1}{\beta_2}.$$

Отсюда находим константы устойчивости комплексов и их оптические характеристики:

$$\beta_1 = \frac{a_1b_1 - a_2b_2}{a_1b_2 + b_1^2}; \quad (115)$$

$$\beta_2 = \frac{a_1^2 + a_2b_1}{a_1b_2 + b_1^2}; \quad (116)$$

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{a_1^2b_2 + a_1b_1^2}{a_1b_1 - a_2b_2}; \quad (117)$$

$$\Delta\epsilon_2 = b_1. \quad (118)$$

Поскольку метод Яцимирского применим для расчета констант устойчивости не очень прочных комплексов, принимают, что равновесная концентрация лиганда $[A]$ равна его общей концентрации C_A .

Пример. Определение констант устойчивости ацетатных комплексов хрома (II) [36]. В качестве исходных веществ применяют растворы ацетата натрия и хлорида хрома (II). Оптическую плотность исследуемых растворов измеряют на универсальном фотометре типа ФМ в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Как видно из рис. 24, на кривой светопоглощения раствора хлорида хрома (II) в присутствии ацетат-ионов появляется максимум при 496 нм. Исходный раствор хлорида хрома (II) в этой области спектра поглощает незначительно. Такие изменения в спектрах поглощения свидетельствуют о протекании реакций комплексообразования.

Для определения констант устойчивости комплексов готовят серию растворов при постоянной концентрации хлорида хрома (II) ($9,2 \cdot 10^{-3}M$) и переменной — ацетата натрия (от $8 \cdot 10^{-2}$ до $2 M$). Измеряют оптическую плотность

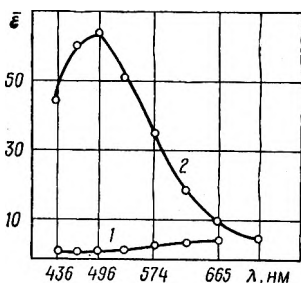


Рис. 24. Спектры поглощения растворов:

1 — хлорида хрома (II); 2 — ацетатного комплекса хрома (II).

растворов серии ($\lambda = 496$ нм, $l = 1$ см) и рассчитывают молярный коэффициент поглощения (табл. 9). Константы устойчивости вычисляют по формулам (115) и (116).

Таблица 9. Данные для расчета констант устойчивости комплексов, образующихся в системе $\text{SrCl}_2\text{—CH}_3\text{COO}^-\text{—H}_2\text{O}$

$\text{C}_{\text{CH}_3\text{COONa}},$ M	D	$\bar{\epsilon}$	$\frac{\Delta\bar{\epsilon}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ (f_1)	$\frac{f_1 - a_1}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ (f_2)	$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ (y)	$\frac{\Delta\bar{\epsilon} - b_1}{y}$ (Φ_1)
0,10	0,42	46	460	—4100	10,00	—3,00
0,15	0,46	50	333	—3580	6,66	—3,90
0,20	0,54	59	300	—2850	5,00	—3,40
0,25	0,55	60	240	—2520	4,00	—4,00
0,30	0,60	65	217	—2177	3,33	—3,30
0,40	0,61	66	165	—1763	2,50	—4,00
0,60	0,60	65	108	—1270	1,66	—5,10
0,80	0,67	73	91	—974	1,25	—2,40
1,00	0,69	75	75	—795	1,00	—

Для определения величины a_1 строят зависимость $f_1 = \frac{\Delta\bar{\epsilon}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ от $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и экстраполируют кривую на нулевое значение $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ($\Delta\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_{\text{эксп}} - \epsilon_0$, где ϵ_0 — молярный коэффициент поглощения исходной соли металла; $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ — общая концентрация ацетат-иона). Как видно из рис. 25, а, кривая на оси ординат отсекает отрезок a_1 , численно равный 870. Откладывая на оси ординат величину $f_2 \left(f_2 = \frac{f_1 - a_1}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \right)$,

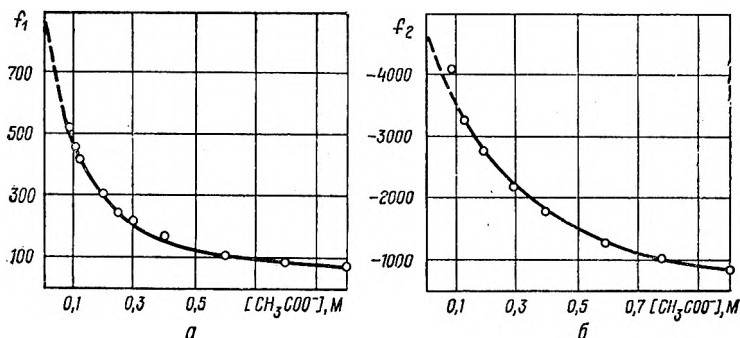


Рис. 25. Зависимость f_1 (а) и f_2 (б) от концентрации ацетат-ионов.

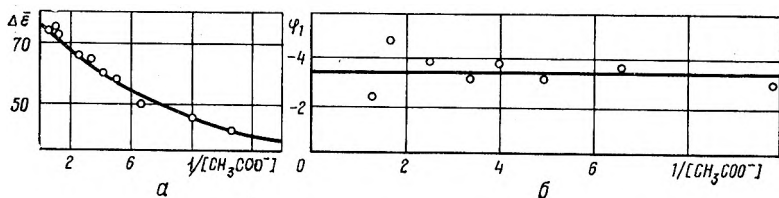


Рис. 26. Графическая зависимость $\Delta\bar{\epsilon}$ (а) и ϕ_1 (б) от $1/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

а на оси абсцисс — $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и экстраполируя полученную кривую на нулевое значение $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, получим значение величины a_2 . Как видно из рис. 25, б, кривая на оси ординат отсекает отрезок, численно равный $a_2 = -4891$.

Для нахождения величины b_1 строят зависимость $\Delta\bar{\epsilon}$ (ордината) — $1/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ (абсцисса) и кривую экстраполируют на нулевое значение $1/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$. Как видно из рис. 26, а, на оси $\Delta\bar{\epsilon}$ отсекается отрезок b_1 , численно равный 76. Эта величина является молярным коэффициентом поглощения комплекса $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Для определения величины b_2 строят графическую зависимость $\phi_1 \left(\frac{\Delta\bar{\epsilon} - b_1}{y} \right)$ (ордината) — $1/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ (абсцисса). При экстраполяции зависимости на нуль на оси ординат отсекается отрезок, численно равный b_2 . Как видно из рис. 26, б, величина $b_2 = -3,5$.

Все найденные значения величин a_1, a_2, b_1 и b_2 подставляют в формулы для определения β_1 и β_2 . Найдено, что константы устойчивости комплексов $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ и $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ соответственно равны: $\beta_1 = 17,9$; $\beta_2 = 141$. Константы диссоциации комплексов при пересчете на нулевую ионную силу имеют следующие значения: для $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})]^+ - K_1 = (1,6 \pm 0,2) \times 10^{-2}$, для $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - K_2 = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$. Значения молярных коэффициентов поглощения равны: $\epsilon_1 = 49$, $\epsilon_2 = 76$ ($\lambda = 496$ нм).

Все величины — $\beta_1, \beta_2, \epsilon_1$ и ϵ_2 — найдены экстраполяционным методом. Для проверки правильности полученных значений и соответствия их всему интервалу изученных концентраций ацетата рассчитывают значения $\Delta\bar{\epsilon}$ по уравнению

$$\Delta\bar{\epsilon} = \frac{\Delta\epsilon_1\beta_1[\text{CH}_3\text{COO}^-] + \Delta\epsilon_2\beta_2[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{CH}_3\text{COO}^-] + \beta_2[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}.$$

Значения $\Delta\bar{\epsilon}$, вычисленные по этой формуле, очень близки к значениям $\Delta\bar{\epsilon}$, найденным экспериментально.

Задача. Определить константы устойчивости роданидных комплексов никеля в водном растворе. Для выполнения задачи приготовить 0,5 М раствор

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ на 0,1 н. растворе HNO_3 , водный 4,5 М раствор KSCN . Для выбора рабочей области измерения оптической плотности снять кривые светопоглощения раствора соли никеля и его смесей с роданидом калия в области 400—750 нм.

Для определения констант устойчивости приготовить серию растворов: в мерные колбы на 25 мл внести по 5 мл 0,5 М раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и разные количества 4,5 М раствора KSCN (3,5; 6,5; 10,5; 17,5; 20,0 мл). Объем содержимого в мерных колбах довести до метки водой и измерять оптическую плотность. Полученные экспериментальные данные обработать по методу Яцимирского. В изученных концентрационных условиях образуются малопрочные комплексы $[\text{Ni}(\text{NCS})]^+$ и $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ с константами образования $\beta_1 = 15$; $\beta_2 = 43$.

Металл-индикаторный метод [37] дает возможность установить факт образования комплексов в растворе, определить их состав, а также рассчитать их константы диссоциации с помощью несложных приемов. Рассматриваемый метод удобен тем, что позволяет изучать комплексообразование в растворах при значениях pH выше, чем pH осаждения гидроксида изучаемого металла, а также определять состав бесцветных или слабоокрашенных комплексов на основании измерения оптической плотности растворов в видимой части спектра.

Металл-индикаторный метод основан на исследовании равновесия между раствором какого-либо окрашенного комплекса металла (так называемого *металл-индикатора*) и раствором лиганда (A), образующего бесцветные (слабоокрашенные) комплексы с данным металлом. Предварительно исследуют спектры поглощения растворов металл-индикаторной системы (MI) и вспомогательного лиганда-индикатора (I); области их максимального светопоглощения должны быть различными. При исследовании процесса комплексообразования в растворе металл-индикаторным методом оптическую плотность растворов измеряют в области поглощения металл-индикатора. Обычно в качестве металл-индикаторной системы используют комплексы металлов с металлохромными индикаторами, например, с ксиленоловым оранжевым, пирокатехиновым фиолетовым, пирогаллоловым красным, эриохромцианином и др.

Основным ограничением применения металл-индикаторного метода является возможность протекания побочных процессов в системах $MI—A$ с образованием тройных соединений MIA .

Определение состава комплексов. Если металл в растворе образует с индикатором I комплекс MI , то при добавлении лиганда A в растворе устанавливается равновесие:



Это равновесие можно изучать, измеряя оптическую плотность изомолярных серий растворов или серий растворов

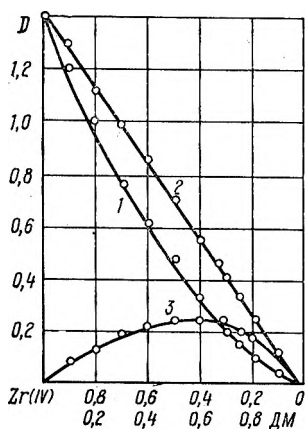


Рис. 27. Зависимость оптической плотности растворов от их состава:

1 — $Zr(IV) - ЭХЦ - ДМ$; 2 — $Zr(IV) - ЭХЦ$; 3 — ΔD .

а концентрация металла и изучаемого лиганда — переменной. Суммарная концентрация последних двух компонентов должна быть постоянной. Максимум на кривой состав — ΔD показывает соотношение компонентов в образующемся комплексе. В качестве примера на рис. 27 приведены данные по определению состава комплекса циркония с диантипирилметаном (ДМ) методом изомолярной серии [38] на основании изучения системы $Zr(IV) - ЭХЦ - ДМ$ (ЭХЦ — эриохромцианин; $pH = 1,5$; $\lambda = 540$ нм; $l = 10$ мм; СФ-5). Как видно из рис. 27, в растворе образуется комплекс с соотношением $Zr(IV) : ДМ = 1 : 2$.

На практике чаще всего применяется метод сдвига равновесия. Готовят серию растворов с постоянной концентрацией MI и переменной — лиганда A . После установления равновесия измеряют оптическую плотность растворов в области максимума поглощения MI , которая должна уменьшаться по мере увеличения концентрации лиганда A (рис. 28, а).

Состав комплекса определяют следующим образом. Константа равновесия процесса (119) равна:

$$K_p = \frac{[MA_n][I]}{[MI][A]^n} \quad (120)$$

После логарифмирования соотношения (120) получим уравнение прямой:

$$\lg \frac{[MA_n][I]}{[MI]} = \lg [A] + \lg K_p. \quad (121)$$

Концентрацию металла, связанного в комплекс с металл-индикатором $[MI]$, можно определить фотометрически по предварительно построенному калибровочному графику. Концентрацию металла, связанного с лигандом A ($[MA_n]$), рассчитывают по соотношению

$$[MA_n] = [M]_{\text{общ}} - [MI]. \quad (122)$$

Равновесную концентрацию индикатора $[I]_p$ можно определить таким образом:

$$[I]_p = [I]_{\text{общ}} - [MI]. \quad (123)$$

Равновесную концентрацию лиганда принимают равной его общей концентрации ввиду большого избытка лиганда по отношению к металлу. Если построить график зависимости $\lg \frac{[MA_n][I]}{[MI]}$ (ордината) от $\lg [A]$ (абсцисса), то тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс (рис. 28, б) соответствует количеству координированных лигандов A в комплексе MA_n ($\lg \alpha = n$).

Для определения состава комплексов в растворе можно использовать несколько измененный вариант металл-индикаторного метода [39]. Он заключается в том, что готовят две серии растворов с постоянной концентрацией MI и переменной (возрастающей) — лигандов A' и A'' (в разных сериях). Измеряют оптическую плотность растворов двух серий. Сравнивая ход кривых изменения оптической плотности для

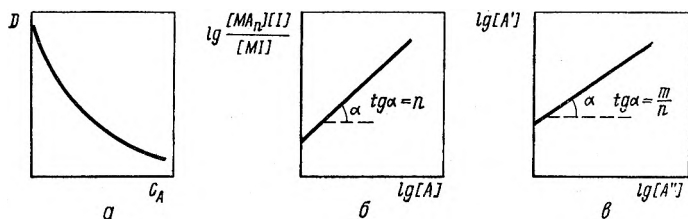


Рис. 28. Определение состава комплексов в растворе металл-индикаторным методом:

a — изменение оптической плотности в системе $MI-A$; $б$ — графическая зависимость $\lg \frac{[MA_n][I]}{[MI]} - \lg [A]$; $в$ — графическая зависимость $\lg [A'] - \lg [A'']$.

этих серий ($MI - A'$, $MI - A''$) и зная состав одного из соединений (MA' или MA''), можно определить состав комплекса в растворе для другого лиганда с данным металлом. Если взять лиганды A' и A'' в количествах, необходимых для достижения одинаковой оптической плотности (лсбой) металл-индикаторной системы, то очевидно, что

$$K_1 [A']^n = \frac{[MA'_n] [I]}{[MI]}; \quad (124)$$

$$K_2 [A'']^m = \frac{[MA''_m] [I]}{[MI]}. \quad (125)$$

Правые части равенства равны, следовательно:

$$K_1 [A']^n = K_2 [A'']^m. \quad (126)$$

Логарифмируя выражение (126), получим уравнение прямой

$$\lg [A'] = \frac{m}{n} \lg [A''] + \frac{1}{n} \lg \frac{K_2}{K_1} \quad (127)$$

в координатах $\lg [A']$ (ордината) — $\lg [A'']$ (абсцисса), где A' — лиганд, образующий с металлом комплекс неизвестного состава, а A'' — лиганд, состав комплекса которого с металлом известен. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен отношению чисел координированных лигандов, т. е. $\lg \alpha = \frac{m}{n}$ (рис. 28, в). Зная величину m , легко определить n .

Определение устойчивости комплексов. Данные металл-индикаторного метода можно использовать для определения относительной прочности комплексов данного металла с различными лигандами (A' , A'' , A''' и т. д.). С этой целью готовят несколько серий растворов $MI - A'$, $MI - A''$, $MI - A'''$ и т. д. и измеряют их оптическую плотность. Для установления относительной прочности комплексов определяют *оптический эффект*, который равен такому равновесному состоянию металл-индикаторной системы (оптическая плотность), при котором половина металла связана в комплекс [40]. В этом случае прочность комплексов металла с изучаемыми лигандами обратно пропорциональна концентрациям лигандов, необходимых для достижения оптического эффекта. Например, при определении относительной прочности комплексов $Co(II)$ с лимонной, винной, триоксиглutarовой и яблочной кислотами (рис. 29) на основании изучения равновесия $Co - ПГК - A$ (ПГК — пирогаллоловый красный; $pH = 6$, $\lambda_{эфф} = 364$ нм, $l = 50$ мм) было установлено, что наиболее прочный комплекс с $Co(II)$ образует лимонная, наименее прочный — яблочная кислота.

Расчет констант диссоциации комплексов по данным металл-индикаторного метода [41] возможен на основании изучения сдвига равновесия в системах $MI-A'$ и $MI-A''$, где A'' — лиганд, для которого известна константа диссоциации комплекса с данным металлом; A' — лиганд, прочность комплекса которого с данным металлом надо определить. Константа диссоциации исследуемого комплекса равна:

$$K_{MA'} = \frac{[M]_p [A']}{[MA']} \quad (128)$$

Равновесную концентрацию ионов металла $[M]_p$ рассчитывают на основании константы диссоциации комплекса MA'' .

$$[M]_p = \frac{K_{MA''} [MA'']}{[A'']} \quad (129)$$

Для определения $[M]_p$ измеряют оптическую плотность растворов с постоянной концентрацией окрашенного соединения MI и переменной — лиганда A'' . Для определенных значений D концентрацию комплекса $[MA'']$ рассчитывают по ослаблению первоначальной окраски металл-индикаторной системы:

$$[MA''] = \frac{D_{исх} - D_p}{D_{исх}} [M]_{общ} \quad (130)$$

где D_p , $D_{исх}$ — оптические плотности соответственно равновесного и исходного растворов. В растворах с одинаковой оптической плотностью при постоянном рН в присутствии любых посторонних лигандов содержится одинаковое количество свободных ионов металла. Следовательно, найденные значения $[M]_p$ при изучении системы $MI-A''$ можно использовать для расчета $K_{MA'}$ (при одинаковых значениях D). Ввиду большого избытка лиганда A' по отношению к металлу его равновесную концентрацию можно принять равной его общей концентрации. Если лиганд является слабой кислотой,

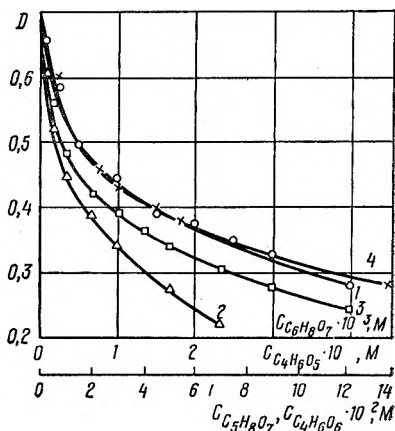


Рис. 29. Изменение оптической плотности системы $Co-PGK$ в присутствии оксикислот:

1 — $C_6H_8O_7$; 2 — $C_6H_8O_7$; 3 — $C_4H_6O_6$; 4 — $C_4H_6O_6$.

то равновесную его концентрацию рассчитывают с учетом общей концентрации кислоты, ее констант диссоциации и рН раствора по формуле, предложенной А. К. Бабко:

$$[A] = \{[C_{\text{кислоты}}] - [MA]\} \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + \dots + K_1 K_2 \dots K_{n-1} [H^+] + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (131)$$

В тех случаях, когда имеются данные о константе диссоциации комплексов MI , данные металл-индикаторного метода можно также использовать для определения констант диссоциации комплексов MA_n .

Пример 1. Определение состава комплексов железа (III) с некоторыми оксикислотами в кислой среде. Для определения состава комплексов железа (III) с винной, лимонной, яблочной и триоксиглutarовой кислотами, образующихся при $pH = 1$ и $pH = 3$, в качестве металл-индикатора применяется ксиленоловый оранжевый (КО). В работе используют раствор соли $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ марки «ч. д. а.», концентрацию которого устанавливают весовым методом. Концентрацию растворов оксикислот определяют титрованием щелочью по фенолфталеину. Растворы ксиленолового оранжевого и фторида натрия готовят по навеске. Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре СФ-4, величину рН растворов контролируют на рН-метре типа ЛПМ-60М.

Предварительные опыты по изучению изомольярных серий показали, что железо (III) с ксиленоловым оранжевым в кис-

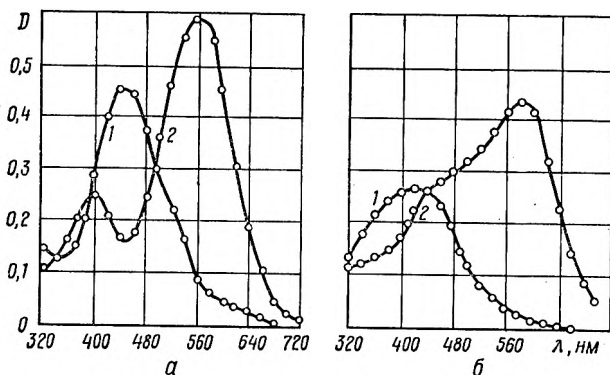


Рис. 30. Спектрофотометрическая характеристика водных растворов ксиленолового оранжевого (1) и его комплексов с железом (2):

а — при $pH = 1$; б — при $pH = 3$.

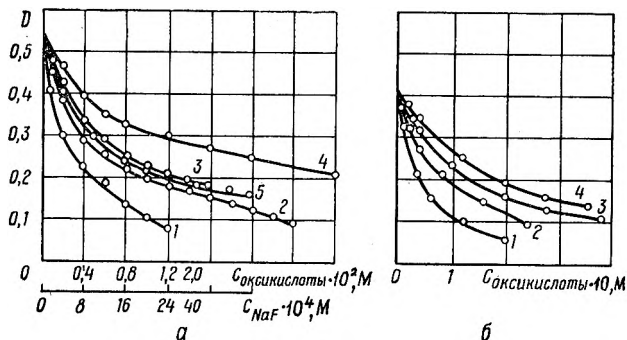


Рис. 31. Светопоглощение системы FeKO в присутствии оксикислот (1—4) и фторида натрия (5):

а — при $\text{pH} = 1$, $\lambda = 560$ нм; б — при $\text{pH} = 3$, $\lambda = 580$ нм; 1 — $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 2 — $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6$; 3 — $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 4 — $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6$.

лой среде взаимодействует в соотношении $\text{Fe(III)} : \text{KO} = 1 : 2$. Для правильного выбора оптических условий изучения равновесий FeKO — оксикислота снимают спектры поглощения ксиленолового оранжевого и его комплексов с железом (III). Как видно из рис. 30, наибольшая разница в светопоглощении металл-индикатора и его комплексов с железом наблюдается около 560 нм ($\text{pH} = 1$) и в области 560—580 нм ($\text{pH} = 3$).

Для изучения изменения оптической плотности системы FeKO в присутствии разных количеств оксикислот готовят серии растворов (при $\text{pH} = 1$ и $\text{pH} = 3$), содержащих по 5 мл 10^{-4}M раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 10 мл 10^{-4}M раствора KO и разные количества оксикислот при общем объеме 25 мл. Соответствующие значения pH достигаются добавлением щелочи. Оптическую плотность серий измеряют после установления равновесия (примерно через 24 ч). Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 31 (кривые 1, 2, 3 и 4). По рис. 31 находят общие концентрации оксикислот, необходимые для достижения определенных значений (0,50; 0,45; 0,40; 0,35 ...) оптической плотности в металл-индикаторных системах. Для этих же значений оптических плотностей по предварительно построенному калибровочному графику (рис. 32) определяют концентрацию металла, связанного в комплекс с металл-индикатором ($[\text{FeKO}]$); концентрацию металла, связанного в комплекс с изучаемыми оксикислотами, рассчитывают из соотношения $[\text{FeA}_n] = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{общ}} - [\text{FeKO}]$, а равновесную концентрацию индикатора $[\text{KO}]$ — по уравнению $[\text{KO}] = [\text{KO}]_{\text{общ}} - [\text{FeKO}]$. Все рассчитанные величины

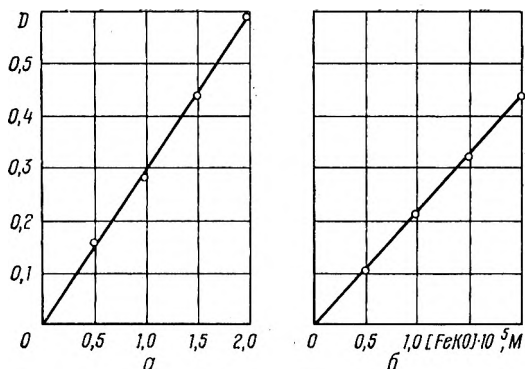


Рис. 32. Зависимость оптической плотности системы FeKO от разбавления:

а — при pH = 1, $\lambda = 560$ нм; б — при pH = 3, $\lambda = 580$ нм.

приведены в таблицах 10 и 11. Для определения состава комплексов в растворе строят графическую зависимость $\lg \frac{[\text{FeA}_n][\text{KO}]}{[\text{FeKO}]}$ — $\lg C_A$, где C_A — общая концентрация оксикислот. Как видно из рис. 33, тангенс угла наклона прямых равен единице, что свидетельствует об образовании в растворе комплексных соединений железа (III) с винной, лимонной, яблочной и триоксиглutarовой кислотами эквимольного состава.

Таблица 10. Данные по изучению систем $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ —KO—оксикислота (pH = 1)

D	$[\text{FeKO}] \cdot 10^3, \text{M}$	$[\text{KO}] \cdot 10^3, \text{M}$	$\frac{[\text{FeA}_n][\text{KO}]}{[\text{FeKO}]} \times 10^3, \text{M}$	$C_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_7} \cdot 10^3, \text{M}$	$C_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_8} \cdot 10^3, \text{M}$	$C_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_7} \cdot 10^3, \text{M}$	$C_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5} \cdot 10^3, \text{M}$	$C_{\text{NaF}} \cdot 10^4, \text{M}$
0,50	1,725	2,275	0,3627	0,05	0,05	0,8	1,20	1,6
0,45	1,550	2,450	0,7113	0,28	1,08	1,6	2,48	2,4
0,40	1,375	2,625	1,1805	0,88	1,76	2,6	3,80	4,2
0,35	1,200	2,800	1,8666	1,40	2,80	3,6	6,04	6,0
0,30	1,050	2,950	2,6690	2,00	4,00	5,6	8,40	10,0
0,25	0,825	3,125	4,0178	3,02	6,32	8,2	12,60	16,0
0,20	0,700	3,300	6,1285	4,80	10,00	14,5	20,00	20,6
0,15	0,525	3,475	9,7631	7,94	17,00	—	32,40	—
0,10	0,325	3,675	18,9403	10,48	22,40	—	—	—

Состав комплексов железа (III) с изучаемыми оксикислотами, образующимися при pH = 1, определяют несколько измененным вариантом металл-индикаторного метода. В качестве лиганда, образующего с Fe (III) комплекс известного

Таблица 11. Данные по изучению систем $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{—KO—оксикислота}$ ($\text{pH} = 3$)

D	$[\text{FeKO}] \cdot 10^5, M$	$[\text{KO}] \cdot 10^5, M$	$\frac{[\text{FeA}_n][\text{KO}]}{[\text{FeKO}]} \times 10^3, M$	$C_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} \cdot 10, M$	$C_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6} \cdot 10, M$	$C_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} \cdot 10, M$	$C_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6} \cdot 10, M$
0,40	1,825	2,275	0,2181	0,024	0,06	0,08	0,16
0,35	1,600	2,400	0,6000	0,060	0,16	0,24	0,38
0,30	1,375	2,625	1,1931	0,132	0,30	0,48	0,76
0,25	1,150	2,850	2,1065	0,248	0,52	0,80	1,28
0,20	0,925	3,075	3,5736	0,380	0,96	1,36	1,90
0,15	0,700	3,300	6,1286	0,640	1,60	2,16	3,00
0,10	0,475	3,525	11,3171	1,200	2,30	3,80	—
0,05	0,250	3,750	26,2500	2,100	—	—	—

состава, берут ион F^- ; по литературным данным, при $\text{pH} = 1$ образуется комплекс $[\text{FeF}]^{2+}$. Данные по изменению оптической плотности системы FeKO от концентрации NaF представлены на рис. 31 (кривая 5). По рисунку находят концентрации фторида натрия, необходимые для достижения определенной (0,5; 0,45; 0,40; 0,35...) оптической плотности металл-индикаторной системы (табл. 10). Для определения состава комплексов, образующихся в растворе при $\text{pH} = 1$, логарифмы концентраций фторид-ионов ($\lg b$) откладывают на оси абсцисс, оксикислот ($\lg a$) — на оси ординат. Угловый коэффициент прямых (рис. 34) равен единице, что подтверждает образование при $\text{pH} = 1$ комплексов железа (III) с винной, яблочной, лимонной и триоксиглutarовой кислотами эквимольного состава.

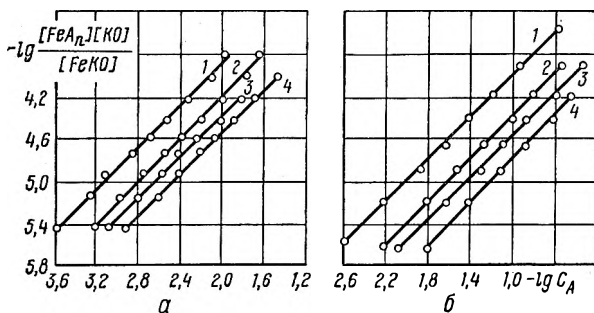


Рис. 33. Зависимость $\lg [\text{FeA}_n][\text{KO}]/[\text{FeKO}]$ от $\lg C_A$:

a — при $\text{pH} = 1$; b — при $\text{pH} = 3$; 1 — $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 2 — $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$; 3 — $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 4 — $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

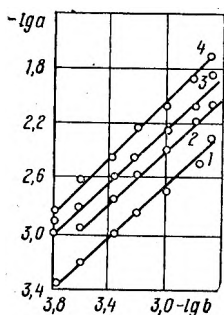


Рис. 34. Зависимость логарифма концентраций оксикислот ($\lg a$) от логарифма концентраций фторида натрия ($\lg b$):

1 — $C_2H_2O_7$; 2 — $C_4H_6O_6$; 3 — $C_6H_8O_7$; 4 — $C_4H_6O_8$.

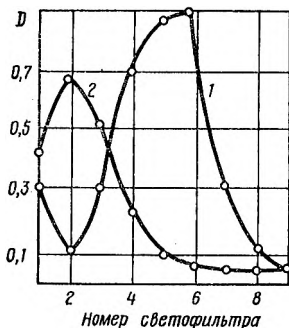


Рис. 35. Спектрофотометрическая характеристика водных растворов пирогаллолового красного (1) и его комплекса с никелем (2).

Пример 2. Определение состава и константы диссоциации тартратного комплекса никеля (II). Для определения состава тартратного комплекса никеля (II), образующегося в слабокислой среде ($pH = 6$), в качестве металл-индикатора используют пирогаллоловый красный (ПГК).

В работе применяют растворы нитрата никеля ($Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O$ марки «ч. д. а.»), концентрацию которого устанавливают весовым методом; концентрацию раствора винной кислоты определяют титрованием щелочью по фенолфталеину; раствор пирогаллолового красного готовят по навеске ($C_{ПГК} = C_{Ni(NO_3)_2} = 2 \cdot 10^{-3} M$).

Чтобы выбрать рабочую область для измерения оптической плотности, изучают спектрофотометрические характеристики ПГК и его комплекса с никелем. Предварительными опытами установлено, что наиболее интенсивной окраской обладает комплекс никеля с ПГК при мольном соотношении 1:1. Спектрофотометрические характеристики водных растворов пирогаллолового красного и его комплекса с никелем состава 1:1 приведены на рис. 35. Как следует из рисунка, максимальное поглощение комплекса наблюдается в области 360 нм (ФЭК-56, светофильтр № 2, $l = 50$ мм). В этом участке мало поглощает раствор ПГК.

Для определения состава тартратного комплекса никеля изучают изменение оптической плотности системы Ni—ПГК в зависимости от концентрации винной кислоты. С этой целью готовят серию растворов в мерных колбах на 25 мл, в кото-

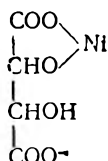
рые вносят по 5 мл $10^{-3}M$ раствора нитрата никеля, 5 мл $10^{-3}M$ раствора ПГК, добавляют различные количества винной кислоты [в пределах серии $(0,35—6,93) \cdot 10^{-2}M$], нитрат натрия для создания ионной силы 0,2 и щелочью доводят pH раствора до 6. После установления равновесия (~ 24 ч) измеряют оптическую плотность (ФЭК-56, $\lambda_{\text{эф}} = 364$ нм, $l = 50$ мм). Полученные данные представлены на рис. 36 (кривая 1). По калибровочному графику (не приводится) зависимости оптической плотности металл-индикаторной системы от разбавления определяют концентрацию $[Ni \text{ ПГК}]$ при определенных значениях оптической плотности (0,55; 0,50; 0,45; 0,40; 0,35; 0,30). Для этих значений оптической плотности по рис. 36 определяют общую концентрацию винной кислоты и дальнейшие расчеты ведут, как было указано ранее (см. пример 1). Рассчитанные данные представлены в табл.

12, а графическая зависимость $\lg \frac{[NiA_n][\text{ПГК}]}{[Ni \text{ ПГК}]}$ от $\lg C_{C_4H_4O_6}$ (при pH = 6) показана на рис. 37. Угловой коэффициент прямой равен единице, что говорит о том, что в изучаемых условиях pH и концентрационных соотношений компонентов образуется эквимоларный тартратный комплекс никеля.

Таблица 12. Данные по изучению системы Ni—ПГК — винная кислота методом сдвига равновесия (pH = 6)

D	$[Ni \text{ ПГК}] \times 10^4, M$	$[ПГК] \cdot 10^4, M$	$\frac{[NiA_n][\text{ПГК}]}{[Ni \text{ ПГК}]} \times 10^4$	$-\lg \frac{[NiA_n][\text{ПГК}]}{[Ni \text{ ПГК}]}$	$C_{C_4H_4O_6} \cdot 10^2, M$	$-\lg C_{C_4H_4O_6}$
0,55	1,64	0,36	0,08	5,10	0,36	2,44
0,50	1,50	0,50	0,17	4,78	0,80	2,10
0,45	1,34	0,66	0,32	4,47	1,65	1,78
0,40	1,20	0,80	0,53	4,27	2,81	1,55
0,35	1,03	0,97	0,91	4,04	5,28	1,28
0,30	0,90	1,10	1,34	3,87	6,93	1,16

По литературным данным, при pH = 6 образуется комплекс $[NiC_4H_3O_6]^-$, в котором ион никеля замещает протон карбоксильной и протон оксигруппы винной кислоты:



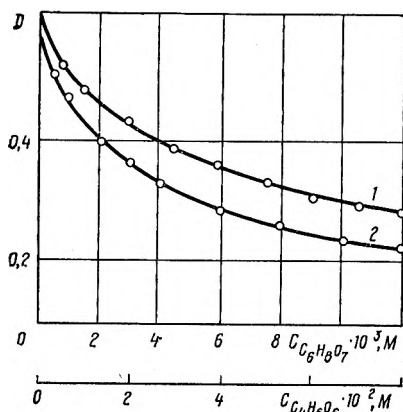
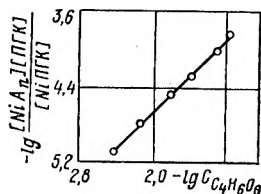


Рис. 36. Зависимость оптической плотности металл-индикаторной системы Ni—ПГК от концентрации винной (1) и лимонной (2) кислот.

Рис. 37. Графическая зависимость $\lg \frac{[\text{Ni} A_n] [\text{ПГК}]}{[\text{Ni ПГК}]}$ —

$\lg C_4\text{H}_6\text{O}_6$.



Рассчитать константу диссоциации комплекса $[\text{NiC}_4\text{H}_3\text{O}_6]^-$ можно по формуле

$$K_{[\text{NiC}_4\text{H}_3\text{O}_6]^-} = \frac{[\text{Ni}^{2+}] [\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6^{3-}]}{[\text{NiC}_4\text{H}_3\text{O}_6^-]}.$$

Концентрацию комплекса $[\text{NiC}_4\text{H}_3\text{O}_6^-]$ находят для $D = 0,60; 0,50; 0,40; 0,30$ по ослаблению первоначальной окраски металл-индикаторной системы:

$$[\text{NiC}_4\text{H}_3\text{O}_6^-] = \frac{D_{\text{исх}} - D_p}{D_{\text{исх}}} [\text{Ni}^{2+}]_{\text{общ}},$$

используя данные рис. 36 (кривая 1). Значение $D_{\text{исх}}$ составляет 0,63. Равновесную концентрацию иона винной кислоты $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6^{3-}]$ рассчитывают, принимая во внимание общую кон-

Таблица 13. Данные для расчета константы диссоциации тартратного

D	Лимонная кислота			$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^3, \text{M}$
	$[\text{NiC}_4\text{H}_3\text{O}_6^-] \cdot 10^3, \text{M}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 10^4, \text{M}$	$[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6^{3-}] \cdot 10^4, \text{M}$	
0,60	2,10	1,00	0,59	14,10
0,50	5,09	6,50	4,53	4,51
0,40	8,08	21,50	15,60	2,06
0,30	11,10	55,00	40,70	1,08

центрацию кислоты, константы ее диссоциации и рН раствора:

$$[C_4H_3O_6^{3-}] = \{[C_4H_6O_6]_{\text{общ}} - [NiC_4H_3O_6^-]\} \frac{K_1 K_2 K_3}{[10^{-6}]^3 + K_1 [10^{-6}]^2 + K_1 K_2 [10^{-6}] + K_1 K_2 K_3},$$

где K_1 , K_2 , K_3 — соответствующие константы диссоциации винной кислоты. По литературным данным, $K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,9 \cdot 10^{-5}$, $K_3 = 1,45 \cdot 10^{-14}$.

Для расчета концентрации свободных ионов никеля $[Ni^{2+}]$ необходимо знать константу диссоциации комплекса никеля с близким к изучаемому лигандом. Таким комплексом может служить цитрат никеля $[NiC_6H_5O_7]^-$, константа диссоциации которого по литературным данным равна $K = 3,98 \times 10^{-5}$. Из выражения константы диссоциации цитратного комплекса никеля

$$K_{[NiC_6H_5O_7]^-} = \frac{[Ni^{2+}][C_6H_5O_7^{3-}]}{[NiC_6H_5O_7^-]}$$

можно определить концентрацию свободных ионов никеля для соответствующих значений оптической плотности (0,60; 0,50; 0,40; 0,30) металл-индикаторной системы:

$$[Ni^{2+}] = \frac{K_{[NiC_6H_5O_7]^-} \cdot [NiC_6H_5O_7^-]}{[C_6H_5O_7^{3-}]}$$

Для определения величин $[NiC_6H_5O_7^-]$, $[C_6H_5O_7^{3-}]$ строят графическую зависимость изменения оптической плотности металл-индикаторной системы Ni—ПГК от концентрации лимонной кислоты (см. рис. 36, кривая 2). Концентрации компонентов составляют $[Ni(NO_3)_2] = [ПГК] = 2 \cdot 10^{-3} M$; концентрация лимонной кислоты изменяется в пределах серии от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1,2 \cdot 10^{-2} M$. Пользуясь графиком, рассчитаем комплекс никеля $[NiC_4H_3O_6^-]$ (рН = 6)

Винная кислота			
$[NiC_4H_3O_6^-] \cdot 10^5, M$	$C_4H_6O_6 \cdot 10^2, M$	$[C_4H_3O_6^{3-}] \cdot 10^{11}, M$	$K_{[NiC_4H_3O_6^-]} \cdot 10^{12}$
2,10	0,10	1,40	9,35
5,09	0,80	11,40	10,10
8,08	2,70	38,50	9,81
11,10	6,80	94,90	9,30

тывают концентрацию комплекса для $D = 0,60; 0,50; 0,40; 0,30$ по формуле

$$[\text{NiC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-] = \frac{D_{\text{исх}} - D_{\text{р}}}{D_{\text{исх}}} [\text{Ni}^{2+}]_{\text{общ.}}$$

Затем для этих же значений оптической плотности определяют равновесную концентрацию лимонной кислоты:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}] = \{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]_{\text{общ}} - [\text{NiC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-]\} \frac{K_1 K_2 K_3}{[10^{-6}]^3 + K_1 [10^{-6}]^2 + K_1 K_2 [10^{-6}] + K_1 K_2 K_3},$$

где K_1, K_2, K_3 — константы диссоциации лимонной кислоты; используют следующие значения констант: $K_1 = 8,4 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_3 = 3,24 \cdot 10^{-6}$. Все расчетные данные приведены в табл. 13. Среднее значение константы диссоциации тартратного комплекса никеля $[\text{NiC}_4\text{H}_3\text{O}_6]^-$ равно: $K = (9,6 \pm 0,30) \cdot 10^{-12}$.

Задача. Определить состав и константу диссоциации тартратного комплекса кобальта (II). Для определения состава тартратных комплексов кобальта (II), образующихся в слабокислой среде ($\text{pH} = 6$), в качестве металл-индикаторов можно использовать пирогаллоловый красный (ПГК) и ксиленоловый оранжевый (КО), которые образуют с кобальтом (II) менее прочные комплексы, чем винная кислота. Пирогаллоловый красный образует с кобальтом комплекс эквимолярного состава с максимумом поглощения в области 360 нм; максимум светопоглощения эквимолярного комплекса кобальта с ксиленоловым оранжевым наблюдается в области 580 нм. Светопоглощением металл-индикаторов в этих областях можно пренебречь.

Для определения состава тартратного комплекса кобальта в шесть мерных колб на 25 мл внести по 5 мл 10^{-3} М раствора нитрата кобальта, 5 мл 10^{-3} М раствора ПГК, нитрат натрия для создания постоянной ионной силы 0,2, винную кислоту с концентрацией в пределах $(0,22-7,0) \cdot 10^{-2}$ М.

Довести pH растворов серии щелочью до $\text{pH} = 6$. Аналогично приготовить серию растворов, используя в качестве металл-индикатора ксиленоловый оранжевый: при изучении системы $\text{CoKO} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ концентрация винной кислоты должна изменяться в пределах $3,6 \cdot 10^{-2} - 2,3 \cdot 10^{-1}$ М. После установления равновесия в системах (~ 24 ч) измерить оптическую плотность растворов и построить графики зависимости изменения оптической плотности металл-индикаторных систем от концентрации винной кислоты. Для построения графиков $\lg \frac{[\text{CoA}_n] [\text{ПГК}]}{[\text{CoПГК}]} - \lg [\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6]$, $\lg \frac{[\text{CoA}_n] [\text{КО}]}{[\text{CoКО}]} - \lg [\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6]$ и определения концентраций $[\text{CoПГК}]$ и $[\text{CoКО}]$ построить калибровочные графики изменения оптической плотности металл-индикаторных систем от разбавления. Дальнейшие расчеты концентраций $[\text{CoA}_n]$, $[\text{ПГК}]$, $[\text{КО}]$ вести, как было указано выше.

Применение двух металл-индикаторов, которые образуют с кобальтом комплексы различной прочности, дает возможность установить в растворе образование тартратных комплексов кобальта различного состава.

Константу диссоциации эквимольного тартратного комплекса кобальта можно определить, используя зависимость D от концентрации винной кислоты одной из металл-индикаторных систем (состав 1 : 1). По литературным данным, в области $\text{pH} = 6$ эквимольный тартратный комплекс кобальта имеет состав $[\text{CoC}_4\text{H}_3\text{O}_6]^-$ и образуется за счет замещения ионом кобальта (II) протонов одной карбоксильной и одной оксигруппы винной кислоты. В качестве комплекса, образующегося в аналогичных условиях с известной константой диссоциации, можно использовать цитратный комплекс кобальта ($K[\text{CoC}_6\text{H}_5\text{O}_7]^- = 2,46 \cdot 10^{-6}$). Среднее значение константы диссоциации тартратного комплекса кобальта равно $\sim 1 \cdot 10^{-12}$ ($\text{pH} = 6$).

Разложение спектров поглощения на компоненты Гаусса [42]. Как было показано ранее, при спектрофотометрическом определении состава комплексов в растворе оптическую плотность растворов измеряют обычно при какой-либо заданной длине волны. Поскольку процессы комплексобразования в растворе протекают, как правило, ступенчато, часто возникает необходимость иметь оптическую характеристику каждого из образующихся комплексов.

В электронном спектре поглощения практически никогда не отмечаются полосы поглощения всех существующих в растворе комплексов. Подавляющее большинство электронных спектров представляет собой так называемый *суммарный спектр*.

Если изображать спектр в координатах $\bar{D} - \nu$ (средняя оптическая плотность — волновое число), то отдельные полосы, составляющие спектр, оказываются симметричными и зависимость средней оптической плотности от волнового числа может быть выражена суммой кривых Гаусса [43]:

$$\bar{D} = \sum \alpha_i D_{ij \max} e^{-\frac{(\nu - b_{ij})^2}{\delta_{ij}^2} \ln 2}, \quad (132)$$

где \bar{D} — средняя оптическая плотность; α_i — доля i -го комплекса; $D_{ij \max}$ — максимальное значение оптической плотности i -го комплекса, соответствующее j -й полосе; b_{ij} — положение максимума j -й полосы i -го комплекса; δ_{ij} — полуширина этой полосы. Каждое слагаемое суммы уравнения (132) характеризует индивидуальную полосу поглощения, а последний, в свою очередь, характеризует определенный электронный переход.

Если изображать спектр поглощения в координатах $\bar{\epsilon} - \nu$, то зависимость среднего молярного коэффициента поглощения от волнового числа выразится уравнением

$$\bar{\epsilon} = \sum \alpha_i \epsilon_{ij \max} e^{-\frac{(\nu - b_{ij})^2}{\delta_{ij}^2} \ln 2} \quad (133)$$

Для разложения спектра поглощения на отдельные полосы готовят серию растворов с постоянной концентрацией соли металла и переменной — лиганда или изомолярную серию. Для каждого из этих растворов записывают полный спектр поглощения. В качестве раствора сравнения используют раствор соли металла соответствующей концентрации.

В процессе разложения спектра поглощения стремятся обнаружить участки с доминированием одной лишь полосы. На этих участках оптическую плотность рассчитывают из соотношения

$$D' = \alpha D'_{\max} e^{-\frac{(\nu-b)^2}{\delta^2}} \ln 2 \quad (134)$$

или после логарифмирования:

$$\lg D' = \lg \alpha + \lg D'_{\max} - \frac{(\nu-b)^2}{\delta^2} \lg 2. \quad (135)$$

Отсюда следует, что первая производная логарифма оптической плотности $\lg D'$ связана линейной зависимостью с волновым числом:

$$\frac{d \lg D'}{d\nu} = -2(\nu - b) \frac{\lg 2}{\delta^2} \quad (136)$$

(в данном растворе α и D'_{\max} постоянны). Если выбрать постоянные значения интервалов волновых чисел $\Delta\nu$ (например, $\Delta\nu = 250 \text{ см}^{-1}$), то приращения $\lg \bar{D}$ ($\Delta \lg \bar{D}$) окажутся пропорциональными первой производной. При построении графика в координатах $\Delta \lg \bar{D} - \nu$ пересечение прямолинейных участков кривых с осью абсцисс дает вероятное значение b_{ij} . По спектру находят вероятные значения D'_{\max} и δ_{ij} , соответствующие найденному b_{ij} , и по уравнению (135) определяют все точки, принадлежащие данной гауссовской полосе. Из значений \bar{D} , наблюдаемых на опыте, вычитают полученные расчетным путем величины D' , принадлежащие найденной гауссовской кривой, и спектры разностей вновь подвергают разложению на гауссовские компоненты. «Разложение» проводят до тех пор, пока все участки кривой не будут представлены в виде суммы гауссовских компонент.

О составе образующихся в растворе комплексов судят по диаграмме высота полосы — состав для каждой компоненты.

Интенсивность различных полос в спектре поглощения обычно сравнивают на основе силы осциллятора P [44], которую рассчитывают по формуле

$$P = 4,6 \cdot 10^{-2} \int \varepsilon d\nu \simeq 4,6 \cdot 10^{-2} \varepsilon_0 (\delta_+ + \delta_-), \quad (137)$$

где ϵ_0 — максимальный молярный коэффициент светопоглощения; δ_+ и δ_- — две полуширины полос в сторону более высоких и более низких значений волнового числа. Величина P изменяется в очень широких пределах (от 1 до 10^{-9}) в зависимости от того, относятся данные полосы к запрещенным или разрешенным электронным переходам. Поскольку для выделенных гауссовских компонент $\delta_+ = \delta_-$, формула расчета силы осциллятора упрощается:

$$P = 9,2 \cdot 10^{-9} \epsilon_0 \delta_0, \quad (138)$$

где δ_0 — полуширина полосы.

Определение числа полос в электронном спектре с точки зрения теории кристаллического поля лигандов позволяет судить о симметрии ближайшего окружения иона-комплексобразователя.

Пример. Изучение цитратных комплексов кобальта (II), образующихся в растворе при $pH = 6$. Для определения состава и пространственной конфигурации цитратных комплексов кобальта (II) изучают спектры поглощения системы $Co(NO_3)_2 - C_6H_8O_7 - H_2O$ с последующим разложением их на гауссовские компоненты.

В работе применяют растворы нитрата кобальта и лимонной кислоты. Концентрацию раствора соли кобальта устанавливают весовым методом, раствора лимонной кислоты — титрованием щелочью по фенолфталеину.

Исследуют две серии растворов: с постоянной (0,5 M) концентрацией нитрата кобальта и переменной (0,15 — 0,45 M) — лимонной кислоты, а также изомолярную серию с 0,05 M суммарной концентрацией компонентов. Растворы готовят смешиванием определенных объемов растворов нитрата кобальта и лимонной кислоты, добавляют щелочь до $pH = 6$ при общем объеме 10 мл. Спектры поглощения снимают на спектрофотометре СФ-4 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см в интервале длин волн 380—825 нм через равные промежутки волнового числа (250 см^{-1}). Раствором сравнения во всех опытах служит раствор нитрата кобальта соответствующей концентрации. Лимонная кислота в изучаемом интервале длин волн не поглощает.

Кривые светопоглощения растворов с различными мольными соотношениями нитрат кобальта — лимонная кислота приведены на рис. 38. На оси ординат отложены значения \bar{D} и D' , соответствующие найденной и рассчитанной оптической плотностям раствора. При разложении спектров на гауссовские компоненты прежде всего определяют положение

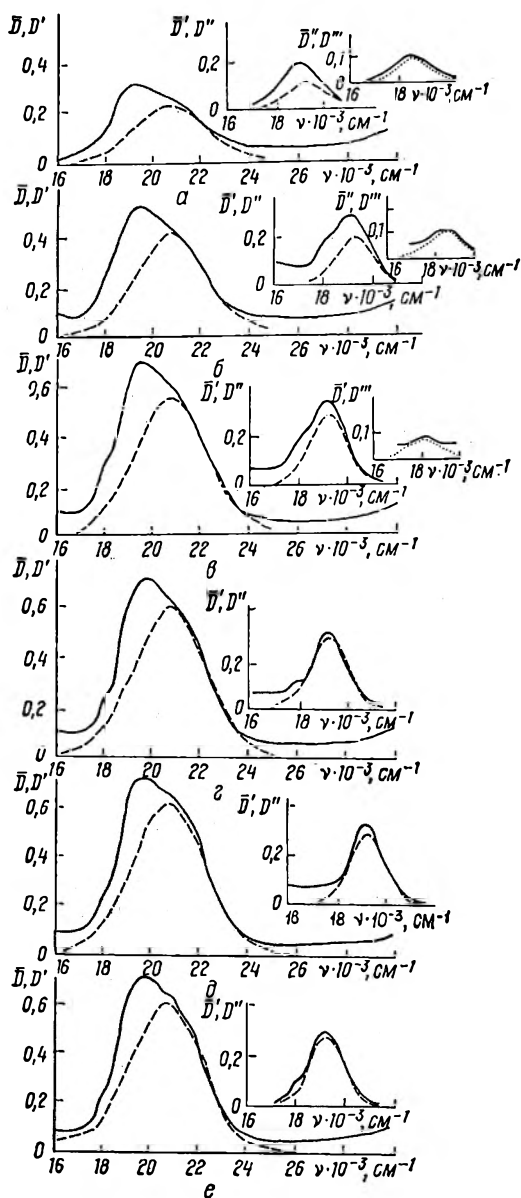


Рис. 38. Спектры поглощения растворов α мольным соотношением $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$:
 а — 1 : 0,3; б — 1 : 1; в — 1 : 2; г — 1 : 3; д — 1 : 5;
 е — 1 : 9.

максимума первой полосы (b_1). Для этого находят логарифмы оптических плотностей спектров, соответствующих волновым числам от 16000 до 26000 см^{-1} через каждые 250 см^{-1} , и разности между двумя определениями откладывают на ординате графика в координатах $\Delta \lg \bar{D} - \bar{\nu}$. Такая зависимость для спектра 3 показана на рис. 39, из которого видно, что положение максимума первой компоненты Гаусса (пересечение прямолинейного участка с осью абсцисс) соответствует $\bar{\nu}$, равному 20750 см^{-1} . Для каждого спектра (рис. 38) находят вероятные значения максимальной оптической плотности (D_{\max}) первой по-

лосы, которые уточняют в процессе разложения спектра. Полуширину δ_1 этой полосы определяют по спектрам как расстояние между волновыми числами, соответствующее половинному значению максимальной оптической плотности. Установлено, что δ_1 соответствует 2000 см^{-1} . По уравнению (135) определяют все точки, принадлежащие данной гауссовской компоненте. Все расчетные данные приведены в табл. 14.

На основании данных табл. 14 строят первую полосу при $b_1 = 20750 \text{ см}^{-1}$ и $\delta_1 = 2000 \text{ см}^{-1}$, показанную на рис. 38 штриховой линией. Затем для каждой кривой поглощения данной серии из наблюдаемых на опыте значений \bar{D} вычитают значения D' первой полосы; разности оптических плотностей, обозначенных через \bar{D}' , показаны на рис. 38 справа. Из полученных кривых выделяют следующую, вторую гауссовскую полосу. Параметры этой полосы определяют по спектру: $b_2 = 19250 \text{ см}^{-1}$ и $\delta_2 = 1100 \text{ см}^{-1}$. Расчетные данные для ее получения приведены в табл. 15. Вторая компонента Гаусса, оптические плотности которой обозначены через D'' , показана на рис. 38 справа.

После построения второй гауссовской полосы для всех спектров поглощения находят разности между оптическими плотностями \bar{D}' и D'' . Как видно из рис. 38, лишь три первые кривые поглощения, соответствующие смесям с мольным соотношением $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 1 : 0,3; 1 : 1; 1 : 2$, имеют третью полосу с положением максимума $b_3 = 18500 \text{ см}^{-1}$ и

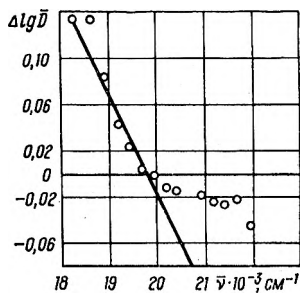


Рис. 39. Определение положения максимума первой гауссовской компоненты спектра системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 6$).

Таблица 14. Данные для построения первой гауссовской полосы спектров системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$, изучаемой по методу сдвига равновесия ($\text{pH} = 6$)

Спектр 1 $D'_{\text{max}} = 0,23$ $\lg D'_{\text{max}} = \bar{1},36$		Спектр 2 $D'_{\text{max}} = 0,42$ $\lg D'_{\text{max}} = \bar{1},62$		Спектр 3 $D'_{\text{max}} = 0,57$ $\lg D'_{\text{max}} = \bar{1},75$		Спектры 4, 5, 6 $D'_{\text{max}} = 0,63$ $\lg D'_{\text{max}} = \bar{1},80$	
$\lg D'$	D'	$\lg D'$	D'	$\lg D'$	D'	$\lg D'$	D'
$\bar{1},36$	0,23	$\bar{1},75$	0,56	$\bar{1},75$	0,56	$\bar{1},79$	0,62
$\bar{1},34$	0,22	$\bar{1},60$	0,40	$\bar{1},74$	0,54	$\bar{1},77$	0,59
$\bar{1},32$	0,20	$\bar{1},58$	0,38	$\bar{1},71$	0,52	$\bar{1},76$	0,57
$\bar{1},28$	0,19	$\bar{1},55$	0,35	$\bar{1},68$	0,48	$\bar{1},72$	0,58
$\bar{1},24$	0,17	$\bar{1},50$	0,32	$\bar{1},64$	0,43	$\bar{1},68$	0,48
$\bar{1},19$	0,15	$\bar{1},45$	0,28	$\bar{1},59$	0,39	$\bar{1},63$	0,43
$\bar{1},13$	0,14	$\bar{1},39$	0,25	$\bar{1},52$	0,33	$\bar{1},57$	0,37
$\bar{1},06$	0,11	$\bar{1},32$	0,21	$\bar{1},45$	0,28	$\bar{1},50$	0,31
$\bar{2},89$	0,08	$\bar{1},24$	0,17	$\bar{1},37$	0,24	$\bar{1},42$	0,26
$\bar{2},79$	0,06	$\bar{1},15$	0,14	$\bar{1},28$	0,19	$\bar{1},33$	0,21
$\bar{2},68$	0,05	$\bar{1},05$	0,11	$\bar{1},19$	0,15	$\bar{1},23$	0,17
$\bar{2},57$	0,04	$\bar{2},95$	0,09	$\bar{1},08$	0,12	$\bar{1},12$	0,13
$\bar{2},42$	0,03	$\bar{2},83$	0,07	$\bar{2},96$	0,09	$\bar{1},00$	0,10
$\bar{2},30$	0,02	$\bar{2},68$	0,05	$\bar{2},81$	0,06	$\bar{2},85$	0,07
$\bar{2},16$	0,01	$\bar{2},57$	0,04	$\bar{2},70$	0,05	$\bar{2},74$	0,05
—	—	$\bar{2},42$	0,03	$\bar{2},55$	0,03	$\bar{2},59$	0,04
—	—	$\bar{2},26$	0,02	$\bar{2},37$	0,02	$\bar{2},44$	0,03
—	—	$\bar{2},20$	0,01	$\bar{2},33$	0,01	$\bar{2},37$	0,02

полушириной $\delta_3 = 1100 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса обозначена на рис. 38 точками, а данные для ее построения приведены в табл. 16.

Таким образом, при разложении на гауссовские компоненты кривых светопоглощения серии растворов с постоянной концентрацией нитрата кобальта и переменной — лимонной кислоты удалось выделить три полосы, параметры которых представлены в табл. 17.

Для определения состава комплексов кобальта с лимонной кислотой строят диаграммы высота гауссовской компоненты — состав для каждой полосы (рис. 40). Как следует из рисунка, полосы с $b_1 = 20750 \text{ см}^{-1}$ и $b_2 = 19250 \text{ см}^{-1}$ принадлежат комплексу с молярным соотношением компонентов 1 : 2, а полоса $b_3 = 18500 \text{ см}^{-1}$ — комплексу состава 1 : 1.

Таблица 15. Данные для построения второй гауссовской полосы спектров системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$, изучаемой по методу сдвига равновесия ($\text{pH} = 6$)

Спектр 1 $D''_{\text{max}} = 0,12$ $\lg D''_{\text{max}} = \bar{1},08$		Спектр 2 $D''_{\text{max}} = 0,20$ $\lg D''_{\text{max}} = \bar{1},30$		Спектры 3, 4, 5, 6 $D''_{\text{max}} = 0,30$ $\lg D''_{\text{max}} = \bar{1},48$	
$\lg D''$	D''	$\lg D''$	D''	$\lg D''$	D''
$\bar{1},06$	0,11	$\bar{1},28$	0,19	$\bar{1},46$	0,29
$\bar{1},02$	0,10	$\bar{1},24$	0,17	$\bar{1},20$	0,25
$\bar{2},94$	0,09	$\bar{1},16$	0,14	$\bar{1},34$	0,22
$\bar{2},83$	0,07	$\bar{1},05$	0,11	$\bar{1},23$	0,17
$\bar{2},70$	0,01	$\bar{2},91$	0,08	$\bar{1},07$	0,12
—	—	$\bar{2},74$	0,05	$\bar{2},92$	0,08
—	—	$\bar{2},54$	0,03	$\bar{2},71$	0,05
—	—	$\bar{2},30$	0,02	$\bar{2},48$	0,03
—	—	$\bar{2},04$	0,01	$\bar{2},22$	0,02

Таблица 16. Данные для построения третьей гауссовской полосы спектров системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$, изучаемой по методу сдвига равновесия ($\text{pH} = 6$)

Спектр 1 $D'''_{\text{max}} = 0,09$ $\lg D'''_{\text{max}} = \bar{2},95$		Спектр 2 $D'''_{\text{max}} = 0,12$ $\lg D'''_{\text{max}} = \bar{1},08$		Спектр 3 $D'''_{\text{max}} = 0,03$ $\lg D'''_{\text{max}} = \bar{2},48$	
$\lg D'''$	D'''	$\lg D'''$	D'''	$\lg D'''$	D'''
$\bar{2},89$	0,08	$\bar{1},02$	0,10	$\bar{2},40$	0,02
$\bar{2},81$	0,06	$\bar{2},94$	0,09	$\bar{2},34$	0,02
$\bar{2},70$	0,05	$\bar{2},83$	0,07	$\bar{2},23$	0,02
$\bar{2},56$	0,04	$\bar{2},70$	0,05	$\bar{2},07$	0,01
$\bar{2},39$	0,02	$\bar{2},52$	0,03	—	—
$\bar{2},18$	0,01	$\bar{2},30$	0,02	—	—

Разложению на гауссовские компоненты подвергают также спектры поглощения растворов изомолярной серии рассматриваемой системы. Параметры гауссовских полос в спектрах поглощения изомолярных растворов системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ приведены в табл. 18. В качестве примера на

Таблица 17. Параметры гауссовских полос в спектрах поглощения системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ (серия с переменной концентрацией лимонной кислоты; $\text{pH} = 6$)

Молярное соотношение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Максимальная оптическая плотность полос поглощения		
	I	II	III
	$b_1 = 20750 \text{ см}^{-1}$ $\delta_1 = 2000 \text{ см}^{-1}$	$b_2 = 19250 \text{ см}^{-1}$ $\delta_2 = 1100 \text{ см}^{-1}$	$b_3 = 18500 \text{ см}^{-1}$ $\delta_3 = 1100 \text{ см}^{-1}$
1 : 0,3	0,23	0,12	0,09
1 : 1	0,42	0,13	0,12
1 : 2	0,56	0,29	0,03
1 : 3	0,62	0,29	—
1 : 5	0,62	0,29	—
1 : 9	0,62	0,29	—

Таблица 18. Параметры гауссовских полос в спектрах поглощения изомолярных растворов системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 6$)

Молярное соотношение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Максимальная оптическая плотность полос поглощения		
	I	II	III
	$b_1 = 20750 \text{ см}^{-1}$ $\delta_1 = 2000 \text{ см}^{-1}$	$b_2 = 19250 \text{ см}^{-1}$ $\delta_2 = 1100 \text{ см}^{-1}$	$b_3 = 18500 \text{ см}^{-1}$ $\delta_3 = 1100 \text{ см}^{-1}$
9 : 1	0,109	0,058	—
8 : 2	0,155	0,067	0,067
7 : 3	0,217	0,106	0,116
6 : 4	0,257	0,116	0,183
5 : 5	0,296	0,135	0,222
4 : 6	0,326	0,154	0,087
3 : 7	0,326	0,154	0,029
2 : 8	0,282	0,135	—
1 : 9	0,208	0,106	—

рис. 41 приведен спектр поглощения раствора с молярным соотношением $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 1 : 1$ и его гауссовские компоненты. Для определения состава цитратных комплексов кобальта строят диаграмму высота гауссовской компоненты — состав для каждой выделенной полосы изомолярной серии (рис. 42). Полосы, максимум которых находится при 20750 см^{-1} и 19350 см^{-1} , принадлежат комплексу с мольным соотношением компонентов 1 : 2, а полоса с $b_3 = 18500 \text{ см}^{-1}$ соответствует комплексу эквимольного состава. Аналогичные данные получены при разложении на гауссовские компоненты серии с постоянной концентрацией нитрата кобальта и переменной — лимонной кислоты.

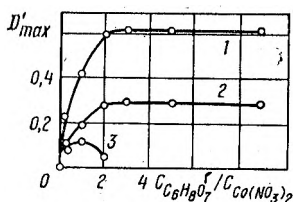


Рис. 40. Диаграмма высота гауссовской компоненты — состав для серии растворов с постоянной концентрацией нитрата кобальта и переменной — лимонной кислоты: 1 — $b_1 = 20750 \text{ см}^{-1}$; 2 — $b_2 = 19250 \text{ см}^{-1}$; 3 — $b_3 = 18500 \text{ см}^{-1}$.

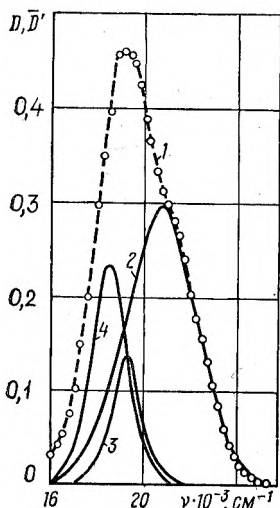
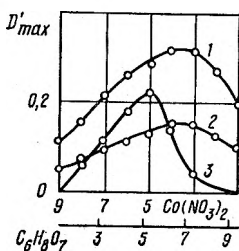


Рис. 41. Спектр поглощения раствора с молярным соотношением $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 1:1$ (1) и его гауссовские компоненты (2, 3, 4).

Рис. 42. Диаграмма высота гауссовской компоненты — состав изомолярной серии $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 6$):

1 — $b_1 = 20750 \text{ см}^{-1}$; 2 — $b_2 = 19250 \text{ см}^{-1}$; 3 — $b_3 = 18500 \text{ см}^{-1}$



Определение числа полос в электронных спектрах поглощения (ЭСП) $\text{Co}(\text{II})$ в растворах позволяет судить о симметрии ближайшего окружения иона. Теория кристаллического поля лигандов дает возможность предвидеть число и положение полос поглощения. В ЭСП октаэдрического гексаакваиона кобальта (II) (симметрия O_h) следует ожидать три полосы, отвечающие определенным электронным переходам (см. табл. 19, где помещены также значения максимумов полос, выделенных при гауссовском разложении спектров комплексов кобальта с лимонной кислотой). Анализируя данные, приведенные в табл. 19, можно заключить, что комплексы кобальта с лимонной кислотой имеют конфигурацию и симметрию, близкую к таковой в $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, и им следует приписать формулы $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^n$ и $[\text{CoC}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_4]^m$. О конфигурации центрального иона можно также судить по отношению частот поглощения в максимумах первых двух полос (b_1/b_2). Как следует из табл. 19, для $\text{Co}(\text{II})$ в гексаакваионе это отношение равно 1,11, для цитратных комплексов — 1,08. Некоторое различие в полученных значениях указывает на

то, что октаэдрическая конфигурация цитратных комплексов несколько искажена по сравнению с гексааквакобальт-ионом.

Таблица 19. Характеристика электронных переходов некоторых комплексов кобальта (II)

Переходы	Положение максимума полос, см^{-1}		Сила осциллятора $P \cdot 10^4$	
	Гексааквакобальт-ионы	Цитраты кобальта	Серия с постоянной концентрацией кобальта	Изомолярная серия
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	8500	—	—	—
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	17000	18500	0,23	0,47
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$	19400	19250	0,59	0,32
	21550	20750	2,28	1,17

Вычисленные значения силы осциллятора для выделенных полос (табл. 19) показывают, что все полосы возникают в результате $d-d$ переходов [45].

Задача. Определить состав и конфигурацию хлоридных комплексов кобальта (II) в водном *n*-бутаноле. Для выполнения задачи необходимо иметь 0,1 М растворы $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, LiCl в *n*-бутаноле и *n*-бутанол, содержащий ~ 5 % воды. Приготовить изомолярную серию растворов $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 - \text{LiCl}$ в водном *n*-бутаноле с 0,1 М суммарной концентрацией исходных смесей при общем объеме 15 мл. Оптическую плотность измерять на спектрофотометре в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 2,0$ см в интервале длин волн 360—1100 нм через равные промежутки волновых чисел (250 см^{-1}). В этой области длин волн раствор хлорида лития свет не поглощает. В кювету сравнения поместить водный бутанол. На основании полученных экспериментальных данных построить графики $D - \nu$ для всех растворов изомолярной серии и разложить их на компоненты Гаусса. В спектре поглощения системы $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 - \text{LiCl}$ выявлено шесть полос: три из них принадлежат спектру аква-иона Co (II), три другие — поглощению хлоридного комплекса [46]. Состав хлоридного комплекса кобальта (II) можно установить на основании диаграммы высота полосы — состав для каждой компоненты.

3.4.2. Потенциометрический метод

Потенциометрический метод [2,5] может быть применен для нахождения состава комплексов и расчета констант их образования во всех случаях, если в изучаемой системе экспериментально можно определить равновесные concentra-

ции металла или лиганда. Для лигандов с кислотнo-основными свойствами можно воспользоваться измерением рН раствора. Потенциометрический метод можно также применять при исследовании окислительно-восстановительных процессов; поэтому не удивительно, что это один из самых распространенных методов, применяемых для исследования реакций комплексообразования в растворе.

Определение равновесной концентрации металла в растворе по данным потенциометрии. Электродный потенциал металла, погруженного в раствор его соли, равен (уравнение Нернста):

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_M. \quad (139)$$

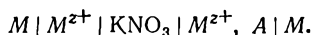
В разбавленных растворах при постоянной ионной силе вместо активности можно пользоваться концентрацией металла. Если перевести натуральный логарифм в десятичный, подставить числовые значения $T = 298 \text{ K}$ и R , то можно записать:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{z} \lg [M^{z+}]. \quad (140)$$

Значение электродного потенциала зависит от концентрации иона металла в растворе, которая, разумеется, изменяется в процессе комплексообразования.

Методом потенциометрии (с применением электродов первого рода) изучают комплексы меди, серебра, золота, цинка, кадмия, индия, таллия, свинца. В потенциометрическом методе очень часто применяют амальгамные электроды, представляющие собой растворы металлов в ртути высокой чистоты. При использовании вместо твердых электродов амальгам металлов равновесие между электродом и раствором достигается быстрее.

Равновесную концентрацию металла в растворе в присутствии лиганда можно определить, измеряя э. д. с. концентрационной цепи



Э. д. с. такой цепи равна (при 25°C):

$$E = \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_M}{[M^{z+}]}. \quad (141)$$

откуда, зная C_M , можно легко определить равновесную концентрацию металла.

Для определения равновесной концентрации металла в растворе пользуются также измерением потенциала индикаторного электрода по отношению к электроду сравнения, например, каломельному электроду. С этой целью измеряют э. д. с. гальванического элемента:



Промежуточным раствором при этом может служить раствор перхлората натрия или лития, растворы нитратов щелочных металлов с такой концентрацией, чтобы ионная сила исследуемого и промежуточного растворов была одинаковой. При исследовании таких цепей сначала измеряют потенциал индикаторного электрода, находящегося в равновесии с раствором ионов металла известной концентрации, и по уравнению Нернста находят E_0 . Как правило, величину E_0 определяют для нескольких значений концентрации металла. Это дает возможность установить обратимость данного электрода, а следовательно, применимость его для последующего изучения реакций комплексообразования. Затем измеряют потенциалы E индикаторного электрода при тех же самых общих и постоянных концентрациях ионов металла, но в присутствии возрастающих количеств лиганда, и рассчитывают равновесную концентрацию металла в каждом отдельном растворе по формуле

$$\lg [M^{z+}] = \frac{(E - E_0) z}{0,059}. \quad (142)$$

Образование в растворе «одного» одноядерного комплекса. При использовании серии растворов с постоянной общей концентрацией центральных ионов (C_M) и при значительном избытке лиганда (C_A) можно считать, что образуется главным образом «один» комплекс MA_n , концентрация которого в этом случае равна:

$$[MA_n] = C_M - [M]. \quad (143)$$

Равновесную концентрацию лиганда можно определить так:

$$[A] = C_A - n [MA_n]. \quad (144)$$

Для нахождения состава комплекса необходимо построить графическую зависимость $\lg \frac{[MA_n]}{[M]} = f(\lg [A])$. Тангенс угла наклона такой зависимости численно равен n . Зная состав

комплекса, легко рассчитать константу диссоциации, поскольку все необходимые для этого величины известны:

$$K = \frac{[M] (C_A - n [MA_n])^n}{C_M - [M]}. \quad (145)$$

Образование в растворе «одного» многоядерного комплекса. Если в растворе образуется «один» многоядерный комплекс по схеме



то константа его диссоциации имеет вид:

$$K = \frac{[M]^p [A]^q}{[M_pA_q]}, \quad (147)$$

откуда равновесная концентрация металла определяется выражением:

$$[M] = \left\{ K \frac{[M_pA_q]}{[A]^q} \right\}^{1/p}. \quad (148)$$

Подставив значение $[M]$ в уравнение (139), заменив активность концентрацией, получим:

$$E = E_0 + \frac{RT}{pzF} \ln K + \frac{RT}{pzF} \ln \frac{[M_pA_q]}{[A]^q}. \quad (149)$$

Для двух растворов, содержащих различные концентрации ионов металла, но один и тот же избыток лиганда, разность электродных потенциалов будет равна:

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{pzF} \ln \frac{[M_pA_q]_2}{[M_pA_q]_1}. \quad (150)$$

Если комплекс достаточно прочный, а избыток лиганда значителен по сравнению с исходными концентрациями металла, то равновесные концентрации комплексов в выражении (150) можно заменить начальными концентрациями металлов, т. е.

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{pzF} \ln \frac{C_{M_2}}{C_{M_1}}. \quad (151)$$

Выражение (151) позволяет вычислить величину p . Аналогично для других растворов с одинаковыми начальными концентрациями металла, но различными избыточными количествами лиганда получим:

$$E_2 - E_1 = \frac{qRT}{pzF} \ln \frac{C_{A_1}}{C_{A_2}}. \quad (152)$$

Соотношение (152) позволяет вычислить величину q . Определив величины p и q , можно рассчитать константу диссоциации комплекса по уравнению (147).

Исследование ступенчатого комплексообразования в растворе по данным потенциометрического метода. Данные потенциометрического метода чаще всего используются для исследований ступенчатого комплексообразования в растворе. Уравнение (141) можно записать так:

$$E = \frac{0,059}{z} \lg \Phi, \quad (153)$$

где Φ — функция Фронеуса. Следовательно, измеряя э. д. с. концентрационного элемента, можно рассчитать Φ , а затем константы устойчивости комплексов по методу Ледена (см. п. 3.3).

Для расчета констант образования по методу Ледена кроме величины Φ необходимо знать также равновесную концентрацию лиганда. Если концентрация металла в растворе незначительна по сравнению с общей концентрацией лиганда, то равновесную концентрацию лиганда можно приравнять к его общей концентрации ($[A] \cong C_A$). Это условие можно реализовать экспериментально, взяв большой избыток лиганда по отношению к общей концентрации металла.

В общем же случае равновесную концентрацию лиганда определяют с помощью метода последовательных приближений. При этом допускается существование в растворе одного комплекса состава MA_n . Тогда равновесную концентрацию лиганда можно вычислить по уравнению (144). Используя вычисленные значения $[A]$, находят ряд приближенных значений констант образования. На основании полученных значений и равенства (21) рассчитывают величину n во втором приближении. Подставляя эту величину в уравнение (144), определяют более точное значение $[A]$, которое можно использовать для расчета более точных значений констант образования. Так продолжают до тех пор, пока не получают постоянные значения констант образования.

В потенциометрии можно также использовать метод соответственных растворов. Как было показано выше, для соответственных растворов $\bar{n}_1 = \bar{n}_2$ и $[A'] = [A'']$. Для двух соответственных растворов можно рассчитать функцию Φ :

$$\Phi_1 = 1 + \beta_1 [A'] + \beta_2 [A']^2 + \dots + \beta_N [A']^N; \quad (154)$$

$$\Phi_2 = 1 + \beta_1 [A''] + \beta_2 [A'']^2 + \dots + \beta_N [A'']^N. \quad (155)$$

Поскольку $\beta_1, \beta_2 \dots \beta_N$ — величины постоянные, а $[A'] = [A'']$, следовательно, для соответственных растворов $\Phi_1 = \Phi_2$. Чтобы найти соответственные растворы, строят график зависимости закомплексованности (Φ или $\lg \Phi$) от общей концентрации лиганда двух серий растворов с различными концентрациями металла и возрастающими концентрациями лиганда (рис. 43). Поскольку для двух соответственных растворов

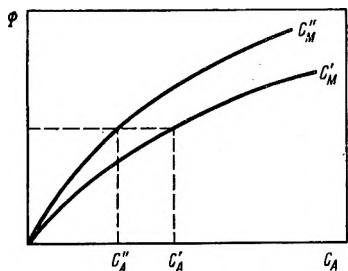
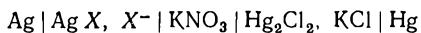


Рис. 43. Зависимость Φ от общей концентрации лиганда ($C_M' > C_M''$).

$\Phi_1 = \Phi_2$, по графику легко найти значения общих концентраций лиганда для этих растворов. Значения равновесной концентрации лиганда и среднего координационного числа рассчитывают по формулам (87), (88). Определив \bar{n} и $[A]$, строят кривую образования, по которой легко найти приближенные значения ступенчатых констант образования комплексов.

Определение равновесной концентрации лиганда. Для определения в растворе равновесной концентрации лиганда используются электроды второго рода. При этом измеряют э.д.с. цепи, например, типа



или



(где X — ионы Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , SeCN^- , CN^-), как правило, при разных общих концентрациях лиганда и строят калибровочный график э. д. с. — концентрация лиганда. Снова измеряют э. д. с. той же цепи при тех же условиях, но в присутствии ионов металла-комплексобразователя. Затем по калибровочному графику и измеренному значению э. д. с. находят равновесную концентрацию лиганда. Это дает возможность рассчитать среднее координационное число \bar{n} , построить кривую образования и определить значения константы образования комплексов.

Потенциометрическое рН-титрование. В тех случаях, когда в процессе комплексообразования изменяется рН раствора, для установления состава комплексов и расчета констант их диссоциации (устойчивости) используют потенциометрическое измерение рН. Чаще всего используют метод рН-метрического титрования исследуемых растворов.

Существуют различные варианты использования данных рН-метрического титрования для изучения комплексообразования в растворе.

По методу Бьеррума, данные рН-титрования используются для построения кривой образования. Случай взаимодействия двухвалентного катиона с одноосновной кислотой с образованием комплексов MA^+ и MA_2 рассмотрен в работе [47]. К раствору, содержащему перхлорат металла M (ClO_4)₂, добавляют изучаемую кислоту HA , затем для предотвращения гидролиза в раствор вносят кислоту $HClO_4$. Далее титруют исследуемый раствор щелочью $NaOH$ и после установления равновесия измеряют рН. Для определения среднего координационного числа \bar{n} и равновесной концентрации лиганда $[A^-]$ поступают следующим образом. Общие концентрации металла и лиганда в растворе в данном случае соответственно равны:

$$C_M = [M^{2+}] + [MA^+] + [MA_2]; \quad (156)$$

$$C_{HA} = [A^-] + [HA] + [MA^+] + 2[MA_2]. \quad (157)$$

В соответствии с принципом электронейтральности растворов можно записать, что суммарные концентрации катионов и анионов равны:

$$2[M^{2+}] + [MA^+] + [Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] + [ClO_4^-]. \quad (158)$$

Однако равновесная концентрация анионов ClO_4^- составляет:

$$[ClO_4^-] = C_{HClO_4} + 2C_M. \quad (159)$$

Подставляя из выражения (159) значение $[ClO_4^-]$ в равенство (158), получим:

$$2[M^{2+}] + [MA^+] + [Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] + C_{HClO_4} + 2C_M. \quad (160)$$

Функция образования \bar{n} равна:

$$\bar{n} = \frac{[MA^+] + 2[MA_2]}{C_M}. \quad (161)$$

Числитель правой части уравнения (161) находят следующим образом. Подставляя значение $[M^{2+}]$ из уравнения (156) в уравнение (160), получим:

$$\begin{aligned} 2C_M - 2[MA^+] - 2[MA_2] + [MA^+] + [Na^+] + [H^+] &= \\ &= [A^-] + [OH^-] + C_{HClO_4} + 2C_M \end{aligned} \quad (162)$$

или

$$[MA^+] + 2[MA_2] = [Na^+] + [H^+] - [OH^-] - C_{HClO_4} - \frac{K_{HA}}{[H^+]}[HA], \quad (163)$$

где K_{HA} — константа диссоциации HA .

Подставляя далее значение $[A^-]$ из уравнения (157) в уравнение (160), получим:

$$2[M^{2+}] + [MA^+] + [H^+] + [Na^+] = [OH^-] + 2C_M + C_{HClO_4} + C_{HA} - [HA] - [MA^+] - 2[MA_2]. \quad (164)$$

После сокращения и некоторых преобразований получим выражение для определения $[HA]$:

$$[HA] = [OH^-] + C_{HClO_4} + C_{HA} - [Na^+] - [H^+]. \quad (165)$$

После подстановки $[HA]$ из уравнения (165) в уравнение (163) получим уравнение для вычисления суммы $[MA^+] + 2[MA_2]$:

$$[MA^+] + 2[MA_2] = [Na^+] + [H^+] - C_{HClO_4} - [OH^-] - \frac{K_{HA}}{[H^+]} ([OH^-] + C_{HClO_4} + C_{HA} - [Na^+] - [H^+]). \quad (166)$$

Зная общую концентрацию металла, по формуле (161) можно вычислить функцию образования \bar{n} .

Равновесную концентрацию лиганда $[A^-]$ определяют следующим образом. Исходя из уравнения (157), можно записать:

$$[A^-] + [HA] = C_{HA} - ([MA^+] + 2[MA_2]). \quad (167)$$

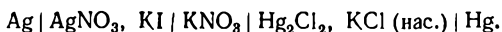
Принимая во внимание, что $[HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_{HA}}$, получим выражение для определения равновесной концентрации лиганда:

$$[A^-] = \frac{\{C_{HA} - ([MA^+] + 2[MA_2])\} K_{HA}}{[H^+] + K_{HA}}. \quad (168)$$

На основании полученных для серии растворов значений \bar{n} и $[A^-]$ строят кривую образования, по которой определяют приближенные значения ступенчатых констант устойчивости.

Данные потенциометрического рН-титрования для изучения процесса комплексообразования в растворе между солью металла и лигандом — кислотой могут быть использованы без определения \bar{n} и $[A^-]$ (см. пример 3).

Пример 1. Исследование иодидных комплексов серебра в водном растворе [48]. Для изучения системы $AgNO_3-KI-H_2O$ измеряют (при $20^\circ C$) э. д. с. цепи



В качестве исходных растворов используют водные растворы нитрата серебра и иодида калия. Общая концентрация нитрата серебра постоянна и равна $1 \cdot 10^{-2} M$, а концентрация

иодида калия изменяется в пределах 0,9—1,3 М. Ионную силу ($\mu = 1,6$) поддерживают постоянной с помощью нитрата калия.

Прежде всего измеряют электродный потенциал серебряной пластинки, опущенной в 0,01 М раствор AgNO_3 (при отсутствии иодид-ионов). Найдено, что значение потенциала серебряного электрода в данных условиях равно + 0,412 В. Величину E_0 рассчитывают по уравнению

$$E_0 = E - 0,058 \lg 0,01 = + 0,412 + 0,116 = + 0,528 \text{ В.}$$

Затем в раствор, содержащий нитрат серебра, добавляют различные количества иодида калия, измеряют э. д. с. вышеприведенной цепи и рассчитывают равновесную концентрацию ионов серебра. Например, для раствора, содержащего 0,9 М KI , экспериментально получено значение $E = -0,381 \text{ В}$, откуда

$$\lg [\text{Ag}^+] = \frac{E - E_0}{0,058} = \frac{-0,381 - 0,528}{0,058} = -15,67.$$

Следовательно, равновесная концентрация ионов серебра равна $2,19 \cdot 10^{-16}$. Экспериментальные и расчетные данные для других растворов приведены в табл. 20. Как следует из таблицы, для всех растворов равновесная концентрация ионов серебра равна $\sim 10^{-16}$. Это значит, что практически все ионы серебра в растворе связаны в комплекс. Поэтому можно считать, что равновесная концентрация иодидных комплексов серебра равна общей концентрации серебра ($[\text{AgI}_n^{1-n}] \approx C_{\text{Ag}^+}$).

Таблица 20. Данные потенциометрического исследования системы $\text{AgNO}_3\text{—KI—H}_2\text{O}$

$C_{\text{KI}}, \text{ М}$	$E_{\text{Ag} \text{Ag}^+}, \text{ В}$	$[\text{Ag}^+], \text{ М}$	$\lg \frac{[\text{AgI}_n^{1-n}]}{[\text{Ag}^+]}$	$K_3 \cdot 10^{14}$
0	+0,412	0,01	—	—
0,90	—0,381	$2,19 \cdot 10^{-16}$	13,66	1,44
0,95	—0,386	$1,76 \cdot 10^{-16}$	13,75	1,37
1,00	—0,388	$1,64 \cdot 10^{-16}$	13,79	1,49
1,10	—0,397	$1,14 \cdot 10^{-16}$	13,94	1,39
1,20	—0,403	$0,91 \cdot 10^{-16}$	14,04	1,46
1,30	—0,409	$0,71 \cdot 10^{-16}$	14,15	1,45

Для нахождения состава комплекса (комплексов) в растворе строят графическую зависимость $\lg [\text{AgI}_n^{1-n}]/[\text{Ag}^+] - \lg C_{\text{I}^-}$, или $\lg C_{\text{Ag}^+}/[\text{Ag}^+] - \lg C_{\text{I}^-}$.

Она изображается, как видно из рис. 44, прямой линией, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен 3. Это указывает на то, что в изученных концентрационных условиях образуются комплексы $[\text{AgI}_3]^{2-}$. На ординате прямая отсекает отрезок, равный 13,8 ($\lg K_3 = -13,8$). Следовательно, константа диссоциации комплекса приблизительно равна $K_3 = 1,6 \times 10^{-14}$. Значение константы можно уточнить, проводя соответствующие расчеты для каждого раствора серии:

$$K_3 = \frac{[\text{Ag}^+](C_I - 3C_{\text{Ag}^+})^3}{[\text{AgI}_3^{2-}]}$$

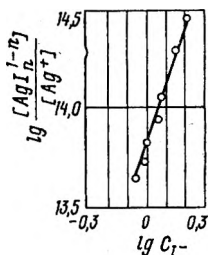
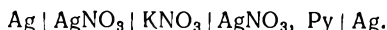


Рис. 44. Зависимость $\lg [\text{AgI}_n^{1-n}]/[\text{Ag}^+]$ от концентрации иодид-ионов.

Полученные значения константы диссоциации приведены в табл. 20. Постоянство значений K_3 свидетельствует о правильности выводов относительно состава комплексов, образующихся в растворе в исследованных условиях.

Пример 2. Исследование пиридинатных комплексов серебра в водном растворе [49]. Для определения состава и количественных характеристик пиридинатных комплексов серебра в водном растворе при 25 °С измеряют э. д. с. концентрационного элемента



Для исследования готовят две серии растворов, в которых концентрация нитрата серебра постоянна и равна $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ или $6 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Концентрация пиридина изменяется от 3×10^{-3} до $4,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$. Постоянную ионную силу ($\mu = 0,1$) создают с помощью NaClO_4 . На основании измеренных значений э. д. с. концентрационных элементов рассчитывают $\lg \Phi$ и строят графическую зависимость $\lg \Phi - C_{\text{Py}}$ для двух серий растворов (рис. 45). Затем находят общие концентрации лиганда для соответственных растворов, по уравнениям (87), (88) рассчитывают среднее координационное число и равновесную концентрацию пиридина. Исходные и расчетные данные приведены в табл. 21, где C_{Py}^0 — общая концентрация пиридина в растворе с $6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ концентрацией AgNO_3 , C_{Py} — общая концентрация пиридина с $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ концентрацией AgNO_3 . Используя величины \bar{n} и $[\text{Py}]$, строят кривую образования (рис. 46), из которой определяют ступенчатые константы диссоциации: $\bar{K}_1 = 0,57$; $\bar{K}_2 = 1,34$.

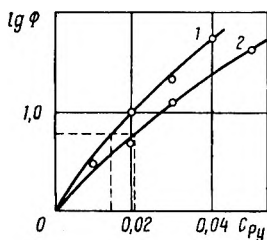


Рис. 45. Зависимость $\lg \Phi$ от концентрации пиридина в системе $\text{AgNO}_3\text{—Py—H}_2\text{O}$.

Концентрация AgNO_3 : 1 — $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 2 — $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

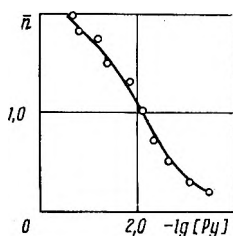


Рис. 46. Кривая образования системы $\text{AgNO}_3\text{—Py—H}_2\text{O}$.

Таблица 21. Данные потенциометрического исследования системы $\text{AgNO}_3\text{—Py—H}_2\text{O}$

$C_{\text{Py}} \cdot 10^2, \text{ M}$	$C_{\text{Py}}^0 \cdot 10^2, \text{ M}$	\bar{n}	$[\text{Py}] \cdot 10^2, \text{ M}$	$-\lg [\text{Py}]$
0,3	0,40	0,27	0,25	2,60
0,4	0,55	0,37	0,32	2,49
0,5	0,70	0,50	0,40	2,40
0,6	0,83	0,57	0,48	2,32
0,9	1,22	0,80	0,74	2,13
1,1	1,50	1,00	0,90	2,05
1,4	1,90	1,25	1,15	1,94
1,7	2,25	1,37	1,42	1,85
2,2	2,80	1,50	1,90	1,72
2,5	3,15	1,62	2,19	1,65
3,2	3,90	1,75	3,50	1,46
4,5	5,25	1,88	4,12	1,38

Пример 3. Исследование глюконатных комплексов лантана методом потенциометрического рН-титрования [50]. Глюконовая кислота $\text{CH}_2\text{OH—(CHOH)}_4\text{—COOH}$, или HGNH_4^* , как одноосновная оксикислота, в зависимости от рН раствора может образовывать с лантаном различные комплексы. Для того чтобы установить состав комплексов и области их существования, готовят ряд растворов, содержащих хлорид лантана и глюконовую кислоту с мольным соотношением компонентов 1 : 0,5; 1 : 1; 1 : 2 и 1 : 3. Концентрация хлорида лантана во всех смесях постоянна и составляет

* GNH_4^- — сокращенное обозначение аниона глюконовой кислоты $\text{CH}_2\text{OH(CHOH)}_4\text{COO}^-$

$5 \cdot 10^{-3} M$. К исходным растворам прибавляют 0,1 н. раствор NaOH и после установления равновесия измеряют pH раствора. Кривые pH-метрического титрования хлорида лантана и его смесей с глюконовой кислотой приведены на рис. 47. Наличие перегибов на кривых титрования свидетельствует о зависимости комплексобразования от pH раствора. Первый скачок pH на кривых соответствует нейтрализации протона карбоксильной группы кислоты. Можно допустить, что в кислой среде (до введения одного эквивалента NaOH) образуются комплексы $[LaGH_4]^{2+}$ в результате замещения лантаном протона карбоксильной группы кислоты. Выражение для константы диссоциации этого комплекса будет иметь вид:

$$K = \frac{[La^{3+}] [GH_4^-]}{[LaGH_4^{2+}]}$$

Общая концентрация лантана в этих условиях равна:

$$C_{La} = [La^{3+}] + [LaGH_4^{2+}].$$

Общая концентрация кислоты равна:

$$C_{HGH_4} = [HGH_4] + [GH_4^-] + [LaGH_4^{2+}].$$

В соответствии с принципом электронейтральности раствора

$$\begin{aligned} [Na^+] + [H^+] + 3[La^{3+}] + 2[LaGH_4^{2+}] &= \\ &= [Cl^-] + [GH_4^-] + [OH^-]. \end{aligned}$$

Выразив в последнем равенстве значения $[La^{3+}]$, $[GH_4^-]$ через общие концентрации компонентов, а концентрацию недиссоциированной глюконовой кислоты — через константу ее диссоциации ($K_K = 2,75 \cdot 10^{-4}$), получим:

$$[Na^+] + [H^+] + \frac{C_{HGH_4}}{1 + [H^+]/K_K} = [LaGH_4^{2+}] \left(1 - \frac{1}{1 + [H^+]/K_K} \right).$$

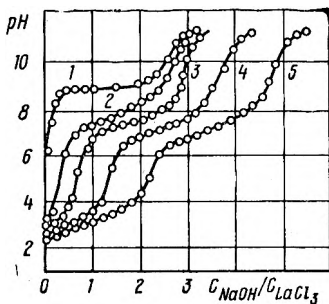
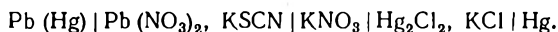


Рис. 47. Кривые pH-метрического титрования хлорида лантана (1) и его смесей с глюконовой кислотой (2—5) щелочью при соотношении $LaCl_3 : HGH_4$:
2 — 1 : 0,5; 3 — 1 : 1; 4 — 1 : 2;
5 — 1 : 3.

занных ниже концентрационных соотношениях компонентов. В качестве исходных веществ использовать нитрат свинца, роданид калия и нитрат натрия (для поддержания постоянства ионной силы раствора).

Для исследования комплексообразования в водном растворе приготовить серию растворов с постоянной концентрацией $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) и переменной — KSCN ($4,0 - 5,0 \text{ M}$). Ионную силу ($\mu = 5,0$) поддерживать постоянной с помощью нитрата калия. В качестве индикаторного электрода использовать 1%-ю амальгаму свинца, электрода сравнения — каломельный насыщенный электрод. Составить электролитическую ячейку



Равновесное значение электродного потенциала устанавливается в течение 2—4 ч при температуре 20°C . Измерить электродный потенциал свинцового электрода в растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ по сравнению с каломельным при отсутствии роданид-ионов и рассчитать величину E_0 . Затем измерить э. д. с. электролитической ячейки при различных указанных выше концентрациях роданид-ионов и рассчитать равновесную концентрацию ионов свинца $[\text{Pb}^{2+}]$ по уравнению (142). Состав комплексов, образующихся в растворе, можно установить на основании

построения графической зависимости $\lg \frac{[\text{Pb}(\text{SCN})_n]^{2-n}}{[\text{Pb}^{2+}]} - \lg [\text{SCN}^-]$. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс определит значение величины n . По отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, можно определить приближительное значение константы диссоциации комплекса, которое можно уточнить по уравнению (145).

Провести аналогичные исследования, применив в качестве растворителя водно-ацетоновые растворы, содержащие 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 M ацетона. Определить состав и рассчитать константу диссоциации комплексов в каждом из указанных растворителей. Построить график зависимости прочности комплекса от мольной доли ацетона. По литературным данным [53], значение $E_{\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}}^0$ при отсутствии роданид-ионов в водном растворе равно $-0,4877 \text{ В}$; в водно-ацетоновом (2,5 M растворе ацетона) — $E_{\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}}^0 = -0,4770 \text{ В}$.

Задача 6. Исследовать комплексообразование алюминия с капроновой кислотой методом рН-титрования. В качестве исходных веществ использовать раствор перхлората алюминия и перегнанную капроновую кислоту $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$. В стакан внести 2,5 мл 0,01 M раствора $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, 0,5 мл 0,05 M раствора капроновой кислоты, 5 мл 2,5 M раствора NaClO_4 для поддержания постоянной ионной силы ($\mu = 0,5$), 12,5 мл воды при общем объеме 25 мл. Раствор перемешать и титровать 0,15 н. раствором NaOH , прибавляя его небольшими порциями (0,70; 0,75; 0,85; 0,95; 1,0; 1,15; 1,25; 1,35; 1,45; 1,55 мл) из микробюретки. После каждого прибавления щелочи измерять рН исследуемого раствора. На основании исходных и полученных данных рассчитать среднее координационное число \bar{n} и равновесную концентрацию лиганда $[\text{A}^-]$. При взаимодействии капроновой кислоты с алюминием в растворе образуются комплексы AlA^{2+} , AlA_2^+ , AlA_3 .

Все равновесные концентрации необходимо рассчитывать с учетом поправки на разбавление. По экспериментальным данным рассчитать

\bar{n} и $[A^-]$, построить кривую образования и определить ступенчатые, затем рассчитать общие константы диссоциации комплексов. По литературным данным [54], при $t = 20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ступенчатые константы диссоциации равны: $\bar{K}_1 = 2,14 \cdot 10^{-3}$, $\bar{K}_2 = 3,09 \cdot 10^{-3}$, $K_3^- = 3,39 \cdot 10^{-3}$.

3.4.3. Метод растворимости

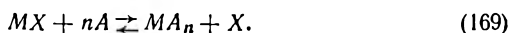
Данные метода растворимости [2,5] могут быть использованы для определения состава и количественных характеристик комплексов, образующихся в растворе. Метод основан на изучении растворимости малорастворимой соли данного металла в присутствии осадителя или некоторых нейтральных лигандов.

Заметное растворение малорастворимого соединения в присутствии лиганда дает основание утверждать, что между исходными компонентами происходит процесс комплексообразования. В методе растворимости эксперимент сводится к установлению функциональной зависимости между растворимостью исследуемого малорастворимого соединения и концентрацией лиганда.

При изучении растворимости необходимо отдельными опытами контролировать постоянство донной фазы. Если донная фаза не изменяется, данные растворимости для нахождения состава образующихся комплексов можно обработать так, как показано ниже.

В том случае, когда растворимость малорастворимой соли MX изучают при наличии большого избытка лиганда A , можно предположить, что в растворе образуются только комплексы MA_n .

Готовят серию растворов с переменным (возрастающим) содержанием лиганда. К каждому раствору добавляют избыток малорастворимой соли. Смеси выдерживают в термостате при температуре, как правило, 25°C и взбалтывают до установления равновесия. Затем, после отделения твердой фазы, аналитически определяют концентрацию металла, перешедшего в раствор. В этом случае растворимость малорастворимой соли обусловлена протеканием следующего равновесного процесса:



При этом допускается, что разнолигандные комплексы, например MAX , не образуются. Константа равновесия этого процесса равна:

$$K_p = \frac{[MA_n][X]}{[A]^n}. \quad (170)$$

Легко показать, что константа равновесия связана с константой диссоциации комплекса $MA_n(K_d)$ и произведением растворимости соли MX (ПР) простой зависимостью:

$$K_p = \frac{\text{ПР}}{K_d}. \quad (171)$$

Растворимость соли MX (S), т. е. общая концентрация металла в растворе, равна сумме концентраций свободного металла и комплекса:

$$S = [M] + [MA_n]. \quad (172)$$

Если растворимость соли MX в растворах в присутствии лиганда A значительно превышает растворимость MX в чистом растворителе, то можно считать, что $[MA_n] \gg [M]$. Тогда можно принять:

$$S = [MA_n]. \quad (173)$$

Равновесная концентрация лиганда в растворе равна:

$$[A] = C_A - n[MA_n] = C_A - nS. \quad (174)$$

Следовательно, уравнение (170) можно представить так:

$$K_p = \frac{S[X]}{[A]^n}. \quad (175)$$

Прологарифмировав равенство (175), получим уравнение прямой:

$$\lg S = n \lg [A] + \lg K_p - \lg [X]. \quad (176)$$

Графическая зависимость $\lg S - \lg [A]$ позволяет определить величину n . Если общая концентрация лиганда в серии растворов значительно больше растворимости MX , то можно принять, что $[A] \cong C_A$, и на оси графика откладывают $\lg C_A$ вместо $\lg [A]$.

При условии, что состав комплекса и произведение растворимости соли MX известны, константа диссоциации может быть рассчитана по уравнению (171).

Если твердая фаза является малорастворимой солью состава MA , то в присутствии избытка лиганда A в растворе образуются комплексы MA_{1+n} :



Константа равновесия этого процесса равна:

$$K_p = \frac{[MA_{1+n}]}{[A]^n}, \quad (178)$$

или в логарифмической форме:

$$\lg [MA_{1+n}] = n \lg [A] + \lg K_p, \quad (179)$$

где угловой коэффициент равен величине n .

Следует отметить, что рассмотренный прием изучения реакций комплексобразования позволяет установить образование, как правило, «простейших» комплексов.

Известно, что растворимость плохо растворимой соли в присутствии одноименных ионов понижается. Если же в присутствии избытка осадителя протекает реакция комплексобразования, то растворимость соли при этом возрастает. Таким образом, в этом случае растворимость «проходит» через минимум (рис. 48).

Если удастся экспериментально установить точку минимума, т. е. определить растворимость соли в точке минимума (S_{\min}) и отвечающую ей общую концентрацию осадителя (C_{\min}), то состав комплекса N можно определить по уравнению

$$N = \frac{n S_{\min} C_{\min}^{n/m}}{m S_{\min} C_{\min}^{n/m} - \text{ПР}^{1/m}}. \quad (180)$$

Константу диссоциации комплекса рассчитывают по формуле

$$K = \frac{m}{n} (N - 1) C_{\min}^N, \quad (181)$$

где m и n — стехиометрические индексы малорастворимого соединения $M_m A_n$. При $m=n=1$ уравнения (180) и (181) приобретают вид:

$$N = \frac{S_{\min} C_{\min}}{S_{\min} C_{\min} - \text{ПР}} \quad (182)$$

$$K = (N - 1) C_{\min}^N. \quad (183)$$

В насыщенном растворе малорастворимой соли существует равновесие:



которое характеризуется величиной произведения растворимости соли MX_n . Растворимость соли MX_n при наличии

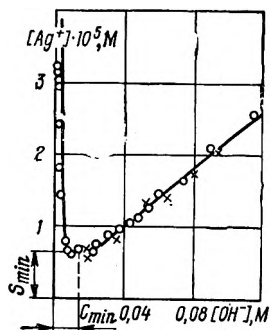


Рис. 48. Зависимость растворимости AgOH от концентрации щелочи в водном растворе.

лиганда A в растворе можно объяснить образованием комплексов $MA_1, MA_2 \dots MA_n$. При этом допускают, что анион X соли MX_n не образует комплексов с ионами металла; исключается также образование разнолигандных комплексов типа MXA .

Для определения констант устойчивости комплексов MA_1, MA_2, MA_3 и т. д. готовят серию растворов при постоянном содержании твердой фазы малорастворимой соли MX_n и переменной концентрации лиганда. Растворы взбалтывают до установления равновесия и определяют концентрацию металла, перешедшего в раствор.

Растворимость соли S в этом случае равна:

$$S = C_M = [M] + [MA_1] + [MA_2] + \dots + [MA_n]. \quad (185)$$

Равновесную концентрацию ионов металла можно определить по величине произведения растворимости соли MX_n :

$$[M] = \frac{ПР}{[X]^n}. \quad (186)$$

Это дает возможность вычислить закомплексованность из соотношения:

$$\Phi = \frac{C_M}{[M]} = \frac{S [X]^n}{ПР}. \quad (187)$$

Далее можно вычислить константы устойчивости комплексов по методу Ледена (см. п. 3.3). Если растворимость соли в растворе лиганда мала по сравнению с общей концентрацией лиганда, можно принять равновесную концентрацию лиганда равной концентрации введенного лиганда ($[A] = C_A$). Если же растворимость соли и концентрация лиганда соизмеримы, в первом приближении значение равновесной концентрации лиганда рассчитывают по формуле

$$[A] = C_A - S. \quad (188)$$

Используя это значение $[A]$, рассчитывают приближенные значения констант устойчивости по методу Ледена. Затем, используя найденные значения констант и данные растворимости, рассчитывают новые значения $[A]$. Расчеты повторяют до тех пор, пока не получают постоянные значения констант образования комплексов.

В тех же случаях, когда малорастворимая соль имеет состав MA и в присутствии лиганда A в растворе образуются комплексы MA_2, MA_3 и т. д., а растворимость соли при этом

в растворе лиганда мала по сравнению с общей его концентрацией, закомплексованность определяют по уравнению

$$\Phi = \frac{S[A]}{\text{ПР}} = 1 + \beta_1 C_A + \beta_2 C_A^2 + \beta_3 C_A^3 + \dots, \quad (189)$$

где S — растворимость соли MA при переменных концентрациях лиганда A ; C_A — общая концентрация лиганда.

Из уравнения (189) методом экстраполяции легко найти общие константы устойчивости β_1 , β_2 , β_3 и т. д.

Если какой-либо реактив ограниченно растворим в данном растворителе, можно изучить зависимость растворимости этого реактива от концентрации соли металла. Для этого сначала определяют его растворимость в чистом растворителе при постоянной ионной силе и температуре (S_0), а затем при этих же условиях — в присутствии соли металла (S). Функция образования в этом случае равна:

$$\bar{n} = \frac{S - S_0}{C_M}. \quad (190)$$

Далее состав и устойчивость комплексов определяют по методу Бьеррума.

Пример 1. Определение состава и константы диссоциации продукта взаимодействия гидроксида серебра со щелочью в водном растворе [2]. На рис. 48 приведены экспериментальные данные по растворимости AgOH в растворе щелочи. В системе $\text{AgOH}—\text{OH}^-$ минимум растворимости соответствует концентрации щелочи $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (C_{\min}), а растворимость AgOH при этом соответствует $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л (S_{\min}). Растворимость AgOH в воде равна $2,22 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\text{ПР} = 4,9 \cdot 10^{-8}$). Из этих данных по формулам (182), (183) легко определить, что $N = 2$, а $K_d = 2,3 \cdot 10^{-4}$.

Пример 2. Определение констант устойчивости роданидных комплексов серебра по методу Ледена. В работе [26] приведены экспериментальные данные по растворимости AgSCN в воде и растворах роданида калия в широком диапазоне концентраций при постоянном значении ионной силы, равном 2,2. Произведение растворимости AgSCN при такой ионной силе равно $6,75 \cdot 10^{-12}$. Необходимую для вычисления закомплексованности равновесную концентрацию роданида в первом приближении вычисляют по уравнению (188). В табл. 23 приведены результаты экспериментальных определений

растворимости AgSCN в растворах роданида; вычисленные по уравнению (188) в первом приближении значения равновесных концентраций роданида; закомплексованность, вычисленная по уравнению (187) также в первом приближении, ввиду приближенности значений равновесной концентрации роданида и функции ψ_n .

Таблица 23. Растворимость AgSCN в растворах роданида калия

Исходная концентрация роданида $C_{\text{SCN}} -$, мг/л	Растворимость AgSCN (S), мг/л	Равновесная концентрация роданида $[\text{SCN}^-]$, мг/л	Закомплексованность Φ	ψ_2	ψ_3	ψ_4
0,0055	$1,62 \cdot 10^{-6}$	0,0055	$1,31 \cdot 10^3$	$4,37 \cdot 10^7$	$1,59 \cdot 10^9$	$3,47 \cdot 10^{10}$
0,0103	$3,65 \cdot 10^{-6}$	0,0103	$5,61 \cdot 10^3$	$5,23 \cdot 10^7$	$1,69 \cdot 10^9$	$2,70 \cdot 10^{10}$
0,0413	$3,00 \cdot 10^{-5}$	0,0413	$1,83 \cdot 10^5$	$1,07 \cdot 10^8$	$1,74 \cdot 10^9$	$8,25 \cdot 10^9$
0,0666	$7,99 \cdot 10^{-5}$	0,0665	$7,89 \cdot 10^5$	$1,78 \cdot 10^8$	$2,15 \cdot 10^9$	$1,12 \cdot 10^{10}$
0,0889	$1,39 \cdot 10^{-4}$	0,0887	$1,81 \cdot 10^6$	$2,32 \cdot 10^8$	$2,22 \cdot 10^9$	$9,25 \cdot 10^9$
0,1334	$3,56 \cdot 10^{-4}$	0,1330	$7,00 \cdot 10^6$	$3,96 \cdot 10^8$	$2,71 \cdot 10^9$	$9,86 \cdot 10^9$
0,1779	$7,24 \cdot 10^{-4}$	0,1772	$1,91 \cdot 10^7$	$6,05 \cdot 10^8$	$3,21 \cdot 10^9$	$1,02 \cdot 10^{10}$
0,2224	$1,28 \cdot 10^{-3}$	0,2211	$4,20 \cdot 10^7$	$8,40 \cdot 10^8$	$3,64 \cdot 10^9$	$1,01 \cdot 10^{10}$
0,3343	$3,70 \cdot 10^{-3}$	0,3306	$1,81 \cdot 10^8$	$1,61 \cdot 10^9$	$4,75 \cdot 10^9$	$1,02 \cdot 10^{10}$
0,4443	$8,26 \cdot 10^{-3}$	0,4360	$5,34 \cdot 10^8$	$2,82 \cdot 10^9$	$6,37 \cdot 10^9$	$1,13 \cdot 10^{10}$
0,5572	$1,46 \cdot 10^{-2}$	0,5426	$1,17 \cdot 10^9$	$4,00 \cdot 10^9$	$7,30 \cdot 10^9$	$1,09 \cdot 10^{10}$
0,7783	$3,76 \cdot 10^{-2}$	0,7407	$4,13 \cdot 10^9$	$7,54 \cdot 10^9$	$1,01 \cdot 10^{10}$	$1,17 \cdot 10^{10}$
1,1140	$9,81 \cdot 10^{-2}$	1,0160	$1,47 \cdot 10^{10}$	$1,44 \cdot 10^{10}$	$1,42 \cdot 10^{10}$	$1,26 \cdot 10^{10}$
1,6880	$2,68 \cdot 10^{-1}$	1,4200	$5,64 \cdot 10^{10}$	$2,80 \cdot 10^{10}$	$1,97 \cdot 10^{10}$	$1,29 \cdot 10^{10}$

По значениям равновесных концентраций роданида и закомплексованности можно вычислить константы устойчивости комплексов, образующихся в растворе в соответствии с уравнением



Ничтожно малая концентрация AgSCN в растворе не дает возможности сделать оценку β_1 по имеющимся данным; величиной $\beta_1[\text{SCN}^-]$ можно пренебречь. Поэтому можно сразу вычислить ψ_2 как

$$\psi_2 = \frac{\Phi}{[\text{SCN}^-]^2} = \beta_2 + \beta_3 [\text{SCN}^-] + \dots$$

На рис. 49 представлена графическая зависимость ψ_2 от концентрации роданида; при экстраполяции на нулевую кон-

центрацию роданида получено $\beta_2 = 3,5 \cdot 10^7$. Следующую функцию ψ_3 вычисляют по формуле

$$\begin{aligned}\psi_3 &= \frac{\psi_2 - \beta_2}{[\text{SCN}^-]} = \\ &= \beta_3 + \beta_4 [\text{SCN}^-] + \dots\end{aligned}$$

Графическая зависимость ψ_3 от концентрации роданида приведена на рис. 50, по которому определяют $\beta_3 = 1,4 \times 10^9$. Аналогичные расчеты функции ψ_4 и экстраполяция графика, изображенного на рис. 51, дают величину $\beta_4 = 1,0 \cdot 10^{10}$.

На основании приближенных значений констант устойчивости можно более точно рассчитать равновесные концентрации роданида. Для этого необходимо выразить концентрации комплексов $[\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-}$ и $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ через соответствующие константы устойчивости и произведения растворимости роданида серебра, т. е.

$$C_{[\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-}} = \beta_3 \text{ПР} [\text{SCN}^-]^2;$$

$$C_{[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}} = \beta_4 \text{ПР} [\text{SCN}^-]^3.$$

Равновесную концентрацию лиганда рассчитывают из соотношения

$$[\text{SCN}^-] = C_{\text{SCN}^-} - S - \beta_3 \text{ПР} [\text{SCN}^-]^2 - 2\beta_4 \text{ПР} [\text{SCN}^-]^3,$$

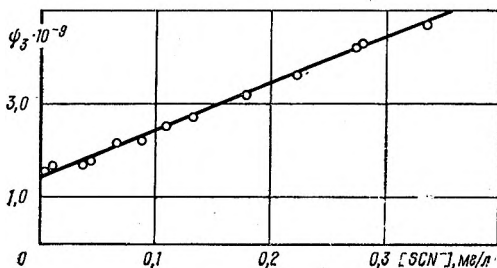


Рис. 50. Графическое определение константы устойчивости β_3 комплекса $[\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-}$.

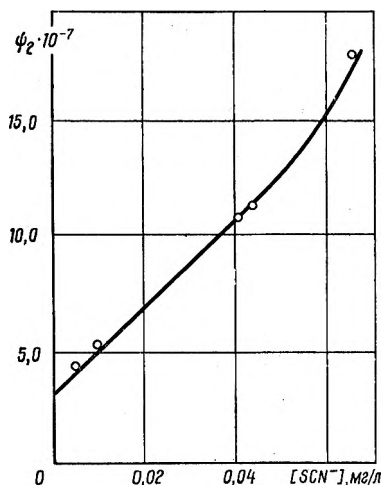


Рис. 49. Графическое определение константы устойчивости β_2 комплекса $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$.

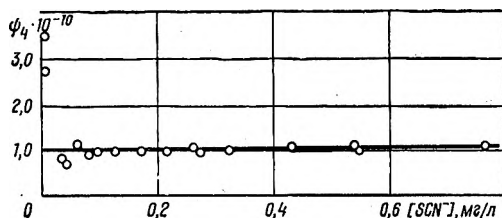


Рис. 51. Графическое определение константы устойчивости β_4 комплекса $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$.

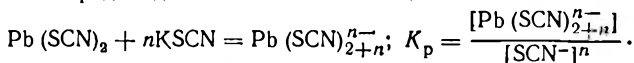
где C_{SCN^-} — исходная концентрация лиганда. Подставляя числовые значения β и ПР, получим:

$$[\text{SCN}^-] = C_{\text{SCN}^-} - S - 9,45 \cdot 10^{-3} [\text{SCN}^-]^2 - 6,75 [\text{SCN}^-]^3.$$

Решая полученное уравнение методом подстановок, находят значения равновесных концентраций роданида, а затем проводят более точный расчет констант устойчивости.

Задача 1. Определить состав и константу равновесия образования роданидного комплекса свинца в ацетоне. В качестве исходных веществ использовать сухую соль $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ и ацетоновый раствор KSCN . Роданид свинца можно получить из водных растворов нитрата свинца и роданида калия, смешанных в эквимольном соотношении. Соль отфильтровать, тщательно промыть холодной водой, спиртом, высушить при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$, а затем в вакуум-эксикаторе над серной кислотой.

Для нахождения состава роданидного комплекса свинца, образующегося в ацетоне, приготовить серию ацетоновых растворов роданида калия с концентрацией последнего 0,1; 0,3; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0 М. В растворы KSCN внести сухую соль $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ и взбалтывать при комнатной температуре примерно в течение недели до насыщения. После установления равновесия отфильтровать твердую фазу и определить концентрацию свинца в растворе. На основании графической зависимости $\lg[\text{Pb}(\text{SCN})_{2+n}^{n-}] - \lg C_{\text{KSCN}}$ определить величину n . Используя экспериментальные данные, рассчитать константу равновесия образования роданидного комплекса свинца:

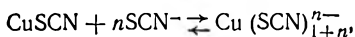


По литературным данным, в указанных условиях в ацетоне образуется комплекс $\text{Pb}(\text{SCN})_3^-$, константа равновесия которого равна $4,7 \cdot 10^{-2}$.

Задача 2. Определить состав и константу диссоциации роданидного комплекса меди (I). Считать, что в системе $\text{CuSCN} - \text{SCN}^- - \text{H}_2\text{O}$ в указанных ниже концентрационных соотношениях компонентов образуется комплекс одного состава.

Для приготовления исследуемых смесей исходить из водных растворов KSCN и сухой соли CuSCN, которую можно получить при растворении Cu_2O в концентрированном растворе NH_4SCN . Плохо растворимую в воде соль CuSCN ($\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-11}$) отфильтровать, промыть холодной водой, высушить в сушильном шкафу при 110—120 °С в течение 2—3 ч и далее в мелкозернистом виде выдержать ее в эксикаторе над серной кислотой в течение 5—6 сут. В растворы KSCN с концентрацией 0,75; 1,25; 1,50; 2,0; 3,0; 4,5М внести твердую соль CuSCN до насыщения и выдержать в течение 5—6 сут, периодически взбалтывая. После того как установится равновесие, отфильтровать твердую непрореагировавшую фазу и определить содержание меди в растворе. Постоянную ионную силу поддерживать, добавляя в серию растворов нитрат натрия.

Для определения состава роданидного комплекса меди (I), образующегося в растворе в соответствии с уравнением



построить графическую зависимость $\lg[\text{Cu}(\text{SCN})_{1+n}^{n-}] - \lg C_{\text{KSCN}}$ и по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс определить величину n . На основании экспериментальных данных рассчитать константу равновесия:

$$K_p = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_{1+n}^{n-}]}{[\text{SCN}^-]^n},$$

учитывая, что $[\text{SCN}^-] = C_{\text{KSCN}} - nC_{\text{Cu}}$. Определив константу равновесия и зная произведение растворимости CuSCN в воде, рассчитать общую константу диссоциации комплекса $\text{Cu}(\text{SCN})_{1+n}^{n-}$.

По литературным данным, в указанных условиях $n = 3$, среднее значение константы равновесия составляет $2,3 \cdot 10^{-3}$ [55].

3.4.4. Метод ионного обмена

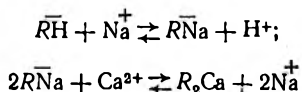
Ионным обменом называется обмен ионами между двумя электролитами, когда один из них является твердым веществом (ионитом). Применение метода ионного обмена к исследованию реакций комплексообразования в растворе [56—58] связано с количественной оценкой равновесия между раствором и ионитом, т. е. распределением элемента (комплекса) между двумя фазами в соответствии с законом действующих масс.

Метод ионного обмена можно использовать для определения заряда комплексных ионов в растворе, фактора полимеризации высоковалентных ионов, состава и количественных характеристик комплексов.

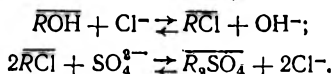
Ионитами (ионообменными смолами) называются твердые, практически не растворимые в воде и органических растворителях высокомолекулярные природные или синтетические вещества, способные к ионному обмену при контакте

с раствором. На практике чаще всего используются синтетические органические иониты, которые отличаются от природных более высокой поглотительной способностью, механической прочностью и химической устойчивостью.

По своему характеру все ионообменные смолы принято делить на две группы: *катиониты* и *аниониты*. Иониты, содержащие подвижные катионы, называются катионитами (КУ-1, КУ-2 и др.); иониты, содержащие подвижные анионы, называются анионитами (АВ-17, ЭДЭ-10п и др.). Катиониты характеризуются наличием в их молекулах кислотных ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$) или фенольных ($-\text{OH}$) групп; к катионитам относятся также смолы типа NaR , где R — высокомолекулярный радикал ионита. Катиониты обладают способностью обменивать ионы водорода (или другие положительно заряженные ионы) на ионы металлов (катионы) по схеме



(черточка обозначает твердую фазу ионита). Аниониты характеризуются наличием в их молекулах активных основных групп ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$ и др.); к ним также относятся основания типа $R-\text{OH}$ и соответствующие им соли $R-\text{NO}_3$, $R-\text{ClO}_4$ и др. Аниониты обладают способностью обменивать гидроксид-ионы (или другие отрицательно заряженные ионы) на анионы (кислотные остатки) по схеме



Одним из достоинств ионообменных смол является возможность их многократного использования. Они могут быть использованы в течение продолжительного времени без заметного изменения своей активности.

Изучение комплексобразования с использованием ионообменных смол можно проводить в статических или динамических условиях. Первый способ заключается в том, что к определенному объему исследуемого раствора V добавляют навеску g сухой смолы и после установления равновесия исследуют раствор; по второму способу ионообменной смолой загружают колонку и через нее пропускают исследуемый раствор, который затем анализируют.

Выбирая для исследования определенную смолу, необходимо учитывать свойства растворов, природу образующихся в растворе комплексов и свойства ионита. Например, при

исследовании комплексов серебра нельзя использовать смолы, содержащие фенольные группы, которые проявляют восстановительные свойства. Фенолформальдегидные смолы также неустойчивы в присутствии окислителей и поэтому применение их исключается при исследовании растворов, в которых содержится окислитель. Аниониты, содержащие группы $-\text{NH}_2, =\text{NH}, \equiv\text{N}$, могут поглощать соли металлов и образовывать комплексные соединения. Такие процессы характерны для соединений элементов, способных к образованию координационных связей с атомами азота в различных реагентах. Осложнения в трактовке результатов исследования могут также возникнуть, если распределение катионов или анионов изучается в присутствии больших количеств одноименных ионов, например H^+ или OH^- .

Метод ионного обмена не требует сложной аппаратуры, однако его широкое применение сильно ограничено трудностями, возникающими при точном определении малых концентраций веществ в растворах. Поэтому при исследовании процессов комплексообразования в растворе с использованием ионообменных смол часто применяют радиоактивные изотопы элементов.

В зависимости от природы комплексов, образующихся в растворе, для определения их состава, констант диссоциации и величины заряда применяются различные варианты ионообменного метода. Ниже рассмотрены некоторые из них.

Изучение реакций комплексообразования. При условии, что в растворе образуется «один» одноядерный комплекс состава MA_n , не поглощающийся катионитом, для обработки экспериментальных данных применяется метод Шуберта [23, 24]. Существенным ограничением этого метода является допущение, что катионитом сорбируются только ионы металла. Кроме того, концентрация лиганда должна быть значительно больше концентрации исследуемого металла, т. е. $[\text{A}] \gg [\text{M}]$. В этом случае можно принять, что $S_d = [\text{A}]$. Ионная сила раствора должна быть постоянной и значительной; изучаемый ион металла должен присутствовать в растворе в микроконцентрации.

Для определения состава и константы устойчивости (диссоциации) комплексов вычисляют коэффициент распределения K_{d0} ионов металла между раствором и катионитом (при отсутствии в растворе лиганда) по формуле

$$K_{d0} = \frac{[\bar{\text{M}}]}{[\text{M}]} \cdot \frac{V}{g}, \quad (191)$$

где $[\bar{M}]$ и $[M]$ — концентрации металла соответственно в твердой фазе (катионит) и в растворе; V — объем исследуемого раствора, мл; g — масса катионита, г. Чтобы избежать значительного изменения объема исследуемого раствора вследствие набухания ионита, опыты проводят обычно, соблюдая соотношение $V/g \geq 50$. Затем исследуют распределение ионов металла между катионитом и раствором с постоянной концентрацией металла и переменной лиганда:

$$K_d = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \cdot \frac{V}{g}. \quad (192)$$

Если в растворе образуется «один» комплекс, то графическая зависимость

$$1/K_d = f([A]) \quad (193)$$

будет выражаться прямой линией; при образовании в растворе нескольких комплексов зависимость (193) будет иметь нелинейный характер.

Концентрацию металла в растворе без лиганда можно рассчитать по уравнению (191):

$$[M] = \frac{[\bar{M}]}{K_{d_0}} \cdot \frac{V}{g}. \quad (194)$$

При наличии в растворе лиганда можно записать, что:

$$[M] + [MA_n] = \frac{[\bar{M}]}{K_d} \cdot \frac{V}{g}. \quad (195)$$

Отсюда можно определить концентрацию комплекса:

$$[MA_n] = \frac{[M]}{K_d} \cdot \frac{V}{g} - [M]. \quad (196)$$

Подставляя значения $[M]$ из уравнения (194) в уравнение (196), получим:

$$[MA_n] = [\bar{M}] \cdot \frac{V}{g} \left(\frac{1}{K_d} - \frac{1}{K_{d_0}} \right). \quad (197)$$

Константа устойчивости комплекса равна:

$$\beta_n = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n} = \frac{(K_{d_0}/K_d - 1)}{[A]^n}, \quad (198)$$

или

$$\lg \left(\frac{K_{d_0}}{K_d} - 1 \right) = n \lg [A] + \lg \beta_n. \quad (199)$$

Если величины K_{d_0} и K_d определены экспериментально, то графическая зависимость $\lg \left(\frac{K_{d_0}}{K_d} - 1 \right) = f(\lg |A|)$ дает возможность определить величину n по наклону прямой к оси абсцисс: отрезок, отсекаемый на оси ординат, численно равен $\lg \beta_n$. Более точное значение константы устойчивости можно получить усреднением результатов подсчета по уравнению (198) для каждого отдельного опыта.

При условии, что в растворе образуется несколько комплексов, в том числе и положительно заряженные, поглощающиеся катионитом, для определения состава и расчета констант устойчивости применяется метод Фронеуса (см. пример 2).

Определение заряда комплексного иона. Поглощение ионов исследуемого элемента M^z ионитом, заряженным ионами $M_1^{z_1}$ с известной величиной заряда z_1 , можно выразить уравнением

$$z_1 M^z + z \overline{R_{z_1} M_1} \rightleftharpoons z_1 \overline{R_z M} + z M_1^{z_1}. \quad (200)$$

Равновесие (200) может быть отнесено как к катионному, так и к анионному обмену. Искомую величину z можно определить, например, по методу сдвига равновесия реакции (200), изучая влияние переменных концентраций $M_1^{z_1}$ на поглощение исследуемых ионов ионообменной смолой при условии $[\overline{R_{z_1} M_1}] = \text{const}$. В этом случае константа равновесия (200) равна:

$$K_p = \frac{[\overline{R_z M}]^{z_1} [M_1^{z_1}]^z}{[M^z]^{z_1}} = K_d^{z_1} [M_1^{z_1}]^z. \quad (201)$$

Величину K_d — коэффициент распределения исследуемого иона M^z между ионитом и раствором — определяют по соотношению

$$K_d = \frac{a}{100 - a} \cdot \frac{V}{g}, \quad (202)$$

где a — количество поглощенного иона в равновесном состоянии, %; V — объем раствора, мл; g — навеска ионита, г.

Процент поглощения иона по данным спектрофотометрии можно определить по формуле

$$a = \frac{D_{\text{исх}} - D_p}{D_{\text{исх}}} \cdot 100, \quad (203)$$

где $D_{\text{исх}}$, D_p — оптическая плотность соответственно исходного и равновесного растворов.

Логарифмируя уравнение (201), получим:

$$\lg K_d = -z/z_1 \lg [M_1^{z_1}] + 1/z_1 \lg K_p. \quad (204)$$

По наклону прямой в координатах $\lg K_d - (-\lg [M_1^{z_1}])$ можно найти отношение z/z_1 , а значит, и величину z .

Выше указывалось, что при определении заряда комплексного иона по методу сдвига равновесия реакции (200) необходимо соблюдать условие $[\overline{R_z, M_1}] = \text{const}$. Это означает, что количество взятого для каждого опыта ионообменника должно быть достаточно большим, чтобы поглощение M^z практически не отразилось на количестве ионита в форме $[\overline{R_z, M_1}]$. Во избежание значительного изменения объема исследуемого раствора вследствие набухания ионита опыты необходимо проводить с соблюдением соотношения $V/g \geq 50$. Величину заряда ионов по методу сдвига равновесия целесообразно определять при их низких концентрациях ($\leq 10^{-3}M$).

Пример 1. Определение состава и константы диссоциации оксалатного комплекса кадмия [59]. Предварительными опытами установлено, что в нейтральной среде кадмий и щавелевая кислота образуют анионный комплекс. Поэтому при выполнении работы в качестве ионообменника применяли смолу КУ-1. Катионит обрабатывают соляной кислотой, затем для перевода в натриевую форму промывают раствором хлорида натрия до нейтральной реакции. Для удаления избытка хлорида натрия катионит промывают водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и сушат на воздухе. В качестве радиоактивного индикатора используют $^{115}_{48}\text{Cd}$, период полураспада которого равен 45 сут. Общая концентрация ионов кадмия в опытах равна $1,5 \cdot 10^{-4}M$, оксалата натрия — меняется в пределах $5 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-2}M$. Постоянное значение рН среды поддерживают боратым буфером, анион которого не образует комплексов с кадмием.

В серию колб вносят одинаковые количества соли комплексобразователя, меченной радиоактивным индикатором. В некоторые из них добавляют раствор оксалата натрия в возрастающих количествах. После добавления буфера (рН = 7,25) объем растворов доводят водой до 20 мл. Перед помещением колб в термостат ($25^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$) в них вносят навески катионита (0,4 г). Пробу выдерживают в термостате в течение 3—4 ч при постоянном встряхивании до полного установления ионообменного равновесия. После этого из каждой колбы берут пробу раствора для определения рН и активности. Затем по методу Шуберта определяют коэффициент распределения

кадмия между раствором и катионитом при отсутствии (K_{d_0}) и в присутствии (K_d) в растворе оксалат-ионов. Найдено, что $K_{d_0} = 136,8$; значения K_d приведены в табл. 24. На основании графической зависимости $\lg (K_{d_0}/K_d - 1) - \lg [C_2O_4^{2-}]$ установлено, что в растворе образуется комплексный ион $Cd(C_2O_4)_2^{2-}$ со средним значением константы диссоциации $2,26 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 24. Определение константы диссоциации оксалатного комплекса кадмия (pH = 7,25)

$C_{C_2O_4^{2-}}, M$	Навеска катионита, г	K_d	$K \cdot 10^6$
0,005	0,4	6,63	1,3
0,010	»	3,78	2,8
0,020	»	1,00	3,2
0,030	»	0,39	2,6
0,040	»	0,15	1,8
0,060	»	0,07	1,8
$K_{cp} = (2,26 \pm 0,65) \cdot 10^{-6}$			

Пример 2. Изучение комплексообразования лантана с глюконовой кислотой [60]. Лантан с глюконовой кислотой $CH_2OH(CHON)_1COOH$ в зависимости от соотношения исходных компонентов может образовывать катионные, анионные и электронейтральные комплексы. Предварительно изучают поглощение лантана на катионите и анионите. Исследования проводят с радиоактивным изотопом $^{140}_{57}La$ на катионите КУ-2 в NH_4^+ -форме и анионите АН-1 в Cl^- -форме при низких значениях pH (2,5; 3,1; 3,2); ионная сила раствора равна 0,2. Концентрация лантана в растворе составляет порядка $10^{-7}M$, глюконовой кислоты — от $0,5 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-1}M$. Навеска катионита равна 0,1 г, анионита — 0,2 г. Исследование проводят в статических условиях при постоянной концентрации лантана и переменной — глюконовой кислоты. Изучение поглощения лантана катионитом и анионитом проводят в равных порциях (20 мл) каждого раствора. После установления равновесия (~ 2 ч) определяют активность исходного и равновесных растворов. Установлено, что в пределах концентрации глюконовой кислоты $(0,5-5,0) \cdot 10^{-3}M$ при pH = 2,5 — 3,2 лантан поглощается катионитом; при более высоких концентрациях кислоты — анионитом.

По данным катионного обмена методом Фронеуса рассчитывают константы устойчивости комплексов, содержащих от одного до трех одновалентных остатков глюконовой кислоты.

Если в системе образуются комплексы LaA^{2+} , LaA_2^+ , LaA_3^0 , то общую концентрацию металла C_M можно выразить следующим уравнением:

$$C_M = [\text{La}^{3+}] + [\text{LaA}^{2+}] + [\text{LaA}_2^+] + [\text{LaA}_3^0]. \quad (205)$$

Катионитом могут поглощаться свободные ионы металла и комплексные катионы. Поглощение ионов металла характеризуется коэффициентом распределения при отсутствии глюконовой кислоты:

$$K_{d_0} = \frac{[\text{LaR}_3]}{[\text{La}^{3+}]}, \quad (206)$$

где $[\text{LaR}_3]$ — концентрация металла в катионите. Поглощение комплексного катиона LaA^{2+} катионитом можно выразить через K_{d_1} :

$$K_{d_1} = \frac{[\text{LaAR}_2]}{[\text{LaA}^{2+}]}, \quad (207)$$

где $[\text{LaAR}_2]$ — концентрация комплексного иона LaA^{2+} в катионите. Поглощением однозарядного комплексного катиона LaA_2^+ , согласно данным Фронеуса, можно пренебречь.

Коэффициент распределения при исследовании поглощения смесей хлорида лантана и глюконовой кислоты равен отношению концентраций лантана в катионите и растворе:

$$K_d = \frac{[\text{LaR}_3] + [\text{LaAR}_2]}{[\text{La}^{3+}] + [\text{LaA}^{2+}] + [\text{LaA}_2^+] + [\text{LaA}_3^0]}. \quad (208)$$

Подставив в уравнение (208) значения $[\text{LaR}_3]$, $[\text{LaAR}_2]$ из уравнений (206) и (207) и выразив концентрации комплексных ионов через их общие константы образования (β_n), получим уравнение:

$$K_d = \frac{K_{d_0} (1 + l[A])}{1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + \beta_3[A]^3}, \quad (209)$$

где

$$l = \frac{K_{d_1}\beta_1}{K_{d_0}}. \quad (210)$$

Величины K_{d_0} и K_d в уравнении (209) при данных концентрациях аниона определяются экспериментально. Концентрацию глюконат-иона вычисляют с учетом общей концентра-

ции глюконовой кислоты C_K , константы ее диссоциации и pH раствора:

$$C_K = [HA] + [A^-], \quad (211)$$

где $[HA]$ — концентрация недиссоциированной кислоты, $[A^-]$ — концентрация глюконат-иона. Выразив концентрацию недиссоциированной кислоты через константу диссоциации ($K_K = 2,75 \cdot 10^{-4}$), получим уравнение для определения концентрации глюконат-иона:

$$C_K = \frac{[H^+][A^-]}{K_K} + [A^-]. \quad (212)$$

Для расчета K_{d_1} и констант образования используют следующие уравнения:

$$\psi_1 = \frac{(K_{d_0}/K_d - 1)}{[A]} = \frac{\beta_1 - l + \beta_2 [A] + \beta_3 [A]^2}{1 + l [A]}; \quad (213)$$

$$f = \frac{K_{d_0}/K_d \{(\beta_1 - l) [A] - 1\} + 1}{[A]^2} = \beta_1 \psi_1 - X, \quad (214)$$

где $X = \beta_2 + \beta_3 [A]$. Из уравнения (213) следует, что

$$\lim \psi_1 = \beta_1 - l \quad ([A] \rightarrow 0). \quad (215)$$

Подстановка полученного значения $\beta_1 - l$ в равенство (214) дает возможность определить f при разных концентрациях глюконат-иона. Из равенства

$$\Delta f = \beta_1 \Delta \psi_1 - \beta_3 \Delta [A] \quad (216)$$

можно определить β_1 и β_3 ; $\lim \frac{\Delta f}{\Delta [A]} = -\beta_3 \left(\frac{\Delta \psi_1}{\Delta [A]} \rightarrow 0 \right)$. Величину β_1 можно также рассчитать по формуле

$$\beta_1 = \frac{\Delta f}{\Delta [A]} \bigg/ \frac{\Delta \psi_1}{\Delta [A]}. \quad (217)$$

По уравнению (214) определяют величину β_2 .

Данные, полученные при расчете констант образования комплексов лантана с глюконовой кислотой, приведены в табл. 25.

Пример 3. Определение заряда некоторых оксикислотных комплексов никеля (II) при pH = 6. Предварительно по данным спектрофотометрического метода установлено, что никель (II) с триоксиглutarовой ($C_5H_8O_7$), лимонной ($C_6H_8O_7$), винной ($C_4H_6O_6$) и яблочной ($C_4H_6O_5$) кислотами при pH = 6 образует анионные комплексы с мольными соотношениями компонентов, равными 1 : 1 и 1 : 2 [61].

Таблица 25. Константы образования глюконатных комплексов лантана

$C_A \cdot 10^3, M$	K_d	$\psi_1 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta\psi_1}{\Delta[A]} \cdot 10^{-4}$	$f \cdot 10^{-4}$	$\frac{\Delta f}{\Delta[A]} \cdot 10^{-4}$	$\beta_1 \cdot 10^{-2}$	$\beta_3 \cdot 10^{-4}$	$\chi \cdot 10^{-4}$	$\beta_2 \cdot 10^{-4}$
0	76,0	0,24	—	0,38	—	—	—	—	—
1,5	54,6	0,26	1,66	0,44	4,0	2,40	—	1,85	1,77
6,0	25,3	0,33	1,58	0,61	3,84	2,42	—	1,80	1,50
12,0	11,3	0,47	1,96	0,92	4,45	—	0,27	2,15	1,55
15,0	9,0	0,49	1,73	0,98	4,0	—	0,17	2,10	1,35
18,0	7,0	0,55	1,75	1,10	4,0	—	0,22	2,20	1,30
27,0	2,3	1,18	3,50	2,42	7,55	—	0,85	4,10	2,75
30,0	1,66	1,49	4,18	3,10	9,06	—	0,94	4,70	3,20
Среднее						2,4	0,5	—	1,9

Для определения величины заряда z эквимольрных анионных комплексов используют 0,1 М растворы кислот, нитрата никеля, а также анионит АВ-17 в Cl^- -форме. В качестве иона с известной величиной заряда z_1 используют хлорид-ион в виде $NaCl$. Опыты проводят следующим образом: в мерных колбах на 25 мл готовят серии растворов с постоян-

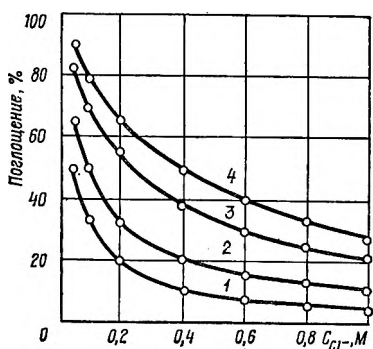


Рис. 52. Зависимость поглощения комплексов никеля с оксикислотами на анионите АВ-17 от концентрации хлорида натрия при pH = 6: 1 — $C_6H_8O_7$; 2 — $C_4H_6O_6$; 3 — $C_6H_8O_7$; 4 — $C_4H_6O_6$.

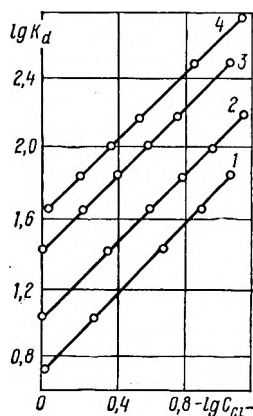


Рис. 53. Определение величины заряда эквимольрных комплексов никеля с оксикислотами при pH = 6: 1 — $C_6H_8O_7$; 2 — $C_4H_6O_6$; 3 — $C_6H_8O_7$; 4 — $C_4H_6O_6$.

ной концентрацией кислот и нитрата никеля, равной $0,8 \times 10^{-3} \text{ M}$; концентрация хлорида натрия изменяется от 0,05 до 1 M; pH растворов доводят щелочью до pH = 6. Затем определенный объем раствора (10 мл) взбалтывают с 0,1 г анионита АВ-17 в течение 48 ч до установления равновесия. Концентрацию никеля определяют до и после контактирования с анионитом фотометрическим методом по реакции с нитрозо-*R*-солью. Процент поглощения комплексов никеля на анионите вычисляют по формуле (203). Полученные данные приведены в табл. 26 и на рис. 52. По формуле (202) рассчитывают коэффициент распределения комплексных анионов между раствором и анионитом (табл. 27), а затем строят графическую зависимость $\lg K_d - (-\lg C_{\text{Cl}^-})$. Как видно из рис. 53, тангенс угла наклона прямых равен единице, т. е.

Таблица 26. Определение процента поглощения комплексов никеля с оксикислотами на анионите АВ-17 (pH = 6)

$C_{\text{Cl}^-}, \text{ M}$	Лимонная кислота		Триоксиглутаровая кислота		Винная кислота		Яблочная кислота	
	D_p	Поглощение, %	D_p	Поглощение, %	D_p	Поглощение, %	D_p	Поглощение, %
0,05	0,13	82,92	0,37	49,93	0,25	67,46	0,07	90,93
0,10	0,23	70,30	0,50	33,56	0,38	50,00	0,16	79,02
0,20	0,33	56,50	0,59	21,21	0,50	34,39	0,26	66,71
0,40	0,48	36,93	0,66	11,01	0,60	21,56	0,38	51,17
0,60	0,53	29,96	0,68	8,05	0,68	16,53	0,46	40,16
0,80	0,58	23,78	0,70	6,04	0,66	12,83	0,51	34,33
1,00	0,61	20,11	0,71	4,29	0,68	9,79	0,55	28,24

Таблица 27. Данные для определения заряда эквимольных комплексов никеля с некоторыми оксикислотами (pH = 6)

Лимонная кислота			Триоксиглутаровая кислота			Винная кислота			Яблочная кислота		
Поглощение, %	$C_{\text{Cl}^-}, \text{ M}$	K_d	Поглощение, %	$C_{\text{Cl}^-}, \text{ M}$	K_d	Поглощение, %	$C_{\text{Cl}^-}, \text{ M}$	K_d	Поглощение, %	$C_{\text{Cl}^-}, \text{ M}$	K_d
75	0,08	300	40	0,08	67	60	0,07	150	85	0,07	566
60	0,17	150	30	0,12	43	50	0,10	100	75	0,13	300
50	0,25	100	20	0,19	25	40	0,15	67	60	0,27	150
40	0,38	67	10	0,49	11	30	0,24	43	50	0,41	100
30	0,59	43	5	0,83	5	20	0,41	25	40	0,60	67
20	1,00	25	—	—	—	10	0,97	11	30	0,93	43

$z = 1$. Следовательно, никель (II) с лимонной, трисоксиглutarовой, винной и яблочной кислотами при $pH = 6$ в условиях эквимольного соотношения компонентов образует комплексные анионы с зарядом — 1.

Задача 1. Определить величину заряда цитратного комплекса марганца (II) при $pH = 7$. Марганец (II) с лимонной кислотой при $pH = 7$ образует анионный комплекс эквимольного состава [62].

Для решения задачи использовать 0,01 М раствор $MnCl_2$ и 0,1 М раствор лимонной кислоты. Поскольку в растворе образуется анионный комплекс, подготовить к работе анионит АВ-17 в Cl^- -форме. Для этого анионит замочить в воде на сутки, промыть соляной кислотой в разбавлениях 1 : 1 и 1 : 4, а затем дистиллированной водой до слабокислой реакции по метиловому оранжевому; высушить при температуре 40—50 °С.

Для определения величины заряда цитратного комплекса марганца (II) в мерных колбах на 25 мл приготовить серию растворов с постоянной концентрацией $MnCl_2$ ($4 \cdot 10^{-4}$ М), лимонной кислоты ($6 \cdot 10^{-4}$ М) и переменной — хлорида натрия $[(0,4-3,6) \cdot 10^{-2}$ М]; в растворы добавить по 0,2 г анионита и довести pH до 7. После установления равновесия (~ 24 ч) в растворе (после отделения анионита) определить концентрацию марганца. Рассчитать процент поглощения цитратного комплекса марганца (II) анионитом в зависимости от концентрации хлорида натрия, определить коэффициент распределения комплекса между раствором и анионитом и построить графическую зависимость $lg K_d - (-lg [Cl^-])$ для определения величины z .

Задача 2. Определить величину заряда роданидного комплекса железа (III) при $pH = 1$. Для выполнения задачи приготовить 0,1 М растворы $Fe(NO_3)_3$ и KSCN, 2,5 М раствор KNO_3 . Предварительно, используя катионит и анионит, определить природу комплексов, образующихся в растворе при $pH = 1$ и мольном соотношении $Fe(NO_3)_3 : KSCN = 1 : 1; 1 : 2$. Выбрать соответствующую смолу и подготовить ее к работе. Затем в мерных колбах на 50 мл приготовить исходную серию растворов при общей концентрации нитрата железа (III), равной $2 \cdot 10^{-3}$ М, роданида калия — $2 \cdot 10^{-3}$ М (или $4 \cdot 10^{-3}$ М) и переменной — нитрата калия (0,1—2,4 М). Во все растворы (кроме первого) внести по 0,2 г смолы. Для установления равновесия растворы встряхивать в течение ~ 3 ч при температуре $20 \pm 0,5$ °С. Затем отобрать определенное количество раствора и спектрофотометрически определить оптическую плотность растворов, предварительно подобрав соответствующую длину волны. Рассчитать процент поглощения комплекса ионообменной смолой, значения K_d и построить графическую зависимость $lg K_d - (-lg [KNO_3])$ для определения величины заряда комплекса, образующегося в растворе.

Задача 3. Определить состав и константу диссоциации оксалатного комплекса цинка. По литературным данным, цинк со щавелевой кислотой в области $pH \approx 7$ образует анионный комплекс. Для работы использовать катионит КУ-2, предварительно подготовив его к работе, как указано выше. В качестве радиоактивного индикатора цинка использовать $^{65}_{30}Zn$. При отсутствии изотопа цинка определять металл в растворе обычным методом.

Для решения задачи приготовить серию растворов с общей концентрацией цинка ($3,75 \cdot 10^{-5} M$) и переменной — оксалата натрия ($2 \cdot 10^{-3} — 1,5 \cdot 10^{-2} M$), навеска катионита равна 0,1 г при общем объеме раствора 20 мл. Часть растворов готовить без оксалата натрия. Для создания определенной величины рН в растворы добавить щелочь. Исследования проводить при температуре $20 \pm 0,5^\circ C$. Ионно-обменное равновесие в растворах устанавливается в течение 3—4 ч. После определения активности раствора рассчитать коэффициент распределения цинка между раствором и катионитом. По графической зависимости $\lg(K_{d_0}/K_d - 1) - \lg[C_2O_4^{2-}]$ определить состав оксалатного комплекса цинка и его константу диссоциации.

По литературным данным, $K_{d_0} = 431$; в растворе при рН = 7,12 образуется комплекс $Zn(C_2O_4)_2^{2-}$ с константой диссоциации $(7,7 \pm 1,6) \cdot 10^{-8}$.

3.4.5. Экстракционный метод

Процесс извлечения вещества из водной фазы в органическую, которая не смешивается с водой, называется *экстракцией*. Неводные растворители (эфир, высокомолекулярные спирты, кетоны, амины и др.), не смешивающиеся с водой, называются *экстрагентами*. Для улучшения условий экстракции экстрагент часто используют в виде его раствора в другом инертном органическом растворителе, который также не смешивается с водой. Такой инертный растворитель называется *разбавителем*.

Экстракционный метод исследования комплексообразования в растворе [23, 24, 63, 64] заключается в изучении распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями. При этом можно измерять распределение соли металла, лиганда или образующихся комплексов. На практике чаще всего изучается распределение соли металла между водой и неводной фазой.

Количественно процесс экстракции можно охарактеризовать *константой распределения (P)*, *коэффициентом распределения (E)* и *константой экстракции (K_э)*. Константа распределения — это отношение концентрации вещества в одной, строго определенной форме, например MA_n , в органической фазе $(MA_n)_o$ к его концентрации в той же самой форме в водной фазе $(MA_n)_в$ в условиях равновесия:

$$P = \frac{[MA_n]_o}{[MA_n]_в}. \quad (218)$$

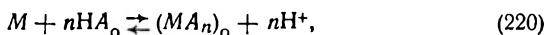
Константа распределения изменяется при изменении температуры и ионной силы водного раствора и не зависит от рН.

Коэффициент распределения — это отношение общей концентрации вещества в органической фазе (C_o) и его общей концентрации в водной фазе (C_v) в условиях равновесия:

$$E = \frac{C_o}{C_v}. \quad (219)$$

Значение E зависит от рН, ионной силы и температуры раствора.

Константа экстракции — это константа равновесия реакции экстракции в соответствии с законом действующих масс. Так, например, если экстракцию комплекса можно представить уравнением



где HA — реагент, содержащий лиганд A , то выражение для константы экстракции будет иметь вид:

$$K_s = \frac{[MA_n]_o [H^+]^n}{[M] [HA_o]^n}. \quad (221)$$

Равенства (218), (219) и (221) для определения константы распределения, коэффициента распределения и константы экстракции приведены в общем упрощенном виде. В действительности в зависимости от природы реагента, экстрагента, концентрации реагирующих веществ, состояния металла-комплексобразователя, образования молекулярных соединений в органической фазе между экстрагированным комплексом и реагентом, значения рН водного раствора они имеют более сложный вид.

Данные экстракционного метода позволяют определить в экстрагирующихся комплексах число лигандов, присоединенных в центральному иону, число молекул экстрагента, содержащихся в комплексе, а также рассчитать количественные характеристики комплексов.

Определение состава комплексов. Для определения величины n в комплексах состава MA_n методом экстракции можно использовать те же приемы приготовления исходных растворов, которые применяются при исследовании комплексобразования в однофазных системах, а именно: изомолярные серии растворов, а также серии с постоянной концентрацией одного из компонентов и переменной — другого.

Метод изомолярных серий. Для определения n в комплексах MA_n сначала готовят изомолярные серии водных растворов. Затем к этим растворам добавляют экстрагент, смесь перемешивают до установления равновесия

и после расслоения фаз изучают свойства органической фазы. Концентрацию экстрагированного комплекса можно быстро и точно определить радиометрически, если в исследуемую систему ввести известное количество радиоактивных изотопов. Если экстрагируют окрашенный комплекс, то можно измерить оптическую плотность органической фазы. Концентрацию экстрагируемого вещества в органической фазе часто определяют аналитическим способом. Во всех случаях, независимо от способа определения концентрации экстрагируемого вещества, максимальная экстракция, в соответствии с уравнением (221), отвечает тем соотношениям компонентов водной фазы, которые необходимы для образования хорошо растворимого в неводном растворителе комплекса. Значение n в комплексах MA_n определяют с помощью диаграммы состав — свойство.

Следует отметить, что на практике экстракцию проводят при наличии значительного количества реагента. Поэтому определение состава комплексов в условиях сопоставимых количеств металла и реагента может привести к ошибочным выводам. Анализ органической фазы позволяет определить состав соединений, извлеченных из водного раствора, но обычно не дает возможности решить вопрос о сольватации экстрагированного соединения.

Очень часто в процессе комплексообразования экстрагент выступает в роли лиганда, дополняя координационное число металла. Для того чтобы определить количество молекул экстрагента, участвующих в данной реакции, готовят серию водных растворов с постоянной высокой концентрацией лиганда и переменной — центрального иона. Водные растворы смешивают с определенными объемами инертного органического растворителя, в которых содержатся различные количества экстрагента. При этом суммарные концентрации центрального атома и экстрагента в растворах серии должны быть одинаковы. Изучая свойства органической фазы в такой изомолярной серии растворов, по положению максимума на диаграмме состав — свойство определяют количество молекул экстрагента, которые присоединились к центральному атому комплекса.

Метод сдвига равновесия. Для изучения комплексообразования экстракционным методом можно использовать также серию растворов, в которой концентрация металла постоянна, а лиганда — переменная. Метод сдвига равновесия применяется для определения состава малопрочных одноядерных комплексов и дает более надежные результаты, чем метод изомолярных серий.

Если из водного раствора в органическую фазу переходит только комплекс MA_n , то, принимая во внимание уравнения (219) и (220), можно записать выражение для константы экстракции:

$$K_э = \frac{E [H^+]^n}{[HA_o]^n}, \quad (222)$$

или в логарифмической форме:

$$\lg E = \lg K_э - n \lg [H^+] + n \lg [HA_o]; \quad (223)$$

$$\lg E = \lg K_э + npH + n \lg [HA_o]. \quad (224)$$

Таким образом, если коэффициент распределения E металла между фазами определить при постоянном значении pH водного раствора, то графическая зависимость $\lg E - \lg [HA_o]$ будет выражаться прямой линией, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс дает значение n . Равновесную концентрацию реагента можно определить из соотношения

$$[HA_o] = C_{HA} - n [MA]_o, \quad (225)$$

где C_{HA} — исходная концентрация реагента. При этом концентрацию комплекса в органической фазе определяют на основании значений коэффициента распределения и общей концентрации металла; значение n задается. В том случае, когда экстракцию проводят из растворов с малой концентрацией центрального атома и большим избытком реагента, для построения графической зависимости можно воспользоваться значениями общей концентрации реагента. Из уравнения (224) следует, что зависимость $\lg E$ от pH при постоянной равновесной концентрации реагента позволяет определить число ионов водорода, выделяющихся при реакции, а следовательно, установить тип экстрагируемого комплекса. Кроме того, зависимость (224) позволяет графически определить константу экстракции, если известны pH или равновесная концентрация реагента. На основании графической зависимости $\lg E - \lg [\text{экстрагента}]$ (переменная концентрация экстрагента в органической фазе при постоянном значении pH) можно определить число молекул экстрагента, входящих в состав экстрагируемых комплексов.

Метод отношения наклонов. Состав экстрагируемых комплексов типа $M_mA_n(mM + nA \rightleftharpoons M_mA_n)$ можно определить с помощью так называемого *метода отношения наклонов* [64]. Допустим, что комплекс M_mA_n образуется при добавлении избытка A к M или наоборот. В соответствии

с условием полного связывания компонента, присутствующего в недостаточном количестве, справедливы такие соотношения:

$$[M_m A_n] = \frac{C_A}{n}; \quad (226)$$

$$[M_m A_n] = \frac{C_M}{m}, \quad (227)$$

где C_A и C_M — общие концентрации соответственно лиганда и металла.

Для определения m и n изучают зависимость концентрации комплекса в органической фазе от общей концентрации лиганда при постоянной концентрации металла (при этом лиганд берут в недостаточном количестве), а также зависимость $[M_m A_n]$ от общей концентрации металла при постоянной и избыточной концентрации лиганда. На основании экспериментальных данных строят графическую зависимость концентрации комплекса от C_M и C_A . Из уравнений (226) и (227) вытекает, что тангенсы углов наклона линейных зависимостей $[M_m A_n] = f(C_A)$ и $[M_m A_n] = f(C_M)$ равны:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{1}{n}; \quad (228)$$

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{1}{m}, \quad (229)$$

откуда можно записать:

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2} = \frac{m}{n}. \quad (230)$$

Равенство (230) дает возможность определить соотношение компонентов в комплексе $M_m A_n$.

Определение констант устойчивости комплексов. При условии, что комплексообразование в растворе проходит ступенчато, а в органическую фазу экстрагируется только нейтральный комплекс, константы устойчивости комплексов можно рассчитать по методу Ледена или Бьеррума [23, 24, 65].

Допустим, в растворе образуются комплексы MA , MA_2 , MA_3 и MA_4 (комплекс MA_4 — электронейтральный). Для определения констант устойчивости комплексов по методу Ледена готовят серию растворов, в которых общая концентрация металла (C_M) постоянна, а лиганда — переменная. К каждому раствору серии добавляют экстрагент, растворы взбалтывают и после расслоения фаз экспериментально определяют концентрацию металла в органической и водной

фазах. На основании экспериментальных данных рассчитывают коэффициент распределения металла при различных концентрациях лиганда. Коэффициент распределения равен отношению концентрации комплекса в органической фазе ($[MA_4]_o$) к общей концентрации металла в водном растворе:

$$E = \frac{[MA_4]_o}{[M] + [MA] + [MA_2] + [MA_3] + [MA_4]} \quad (231)$$

Константу распределения комплекса MA_4 можно определить по отношению:

$$P = \frac{[MA_4]_o}{[MA_4]_B} \quad (232)$$

Подставив в уравнение (231) вместо концентраций комплексов в водном растворе их значения из соответствующих констант $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$, разделив числитель и знаменатель на $[M]\beta_4[A]^4$, с учетом равенства (232) получим:

$$E = P/(1/\beta_4 [A]^{-4} + \beta_1/\beta_4 [A]^{-3} + \beta_2/\beta_4 [A]^{-2} + \beta_3/\beta_4 [A]^{-1} + 1). \quad (233)$$

Введем следующие обозначения:

$$1/\beta_4 = ([M][A]^4)/[MA_4] = \varphi_4; \quad \beta_1/\beta_4 = ([MA][A]^3)/[MA_4] = \varphi_3; \\ \beta_2/\beta_4 = ([MA_2][A]^2)/[MA_4] = \varphi_2; \quad \beta_3/\beta_4 = ([MA_3][A])/[MA_4] = \varphi_1.$$

Затем, подставляя введенные обозначения в уравнение (233), получим:

$$E = P/(\varphi_4 [A]^{-4} + \varphi_3 [A]^{-3} + \varphi_2 [A]^{-2} + \varphi_1 [A]^{-1} + 1). \quad (234)$$

Введем новую функцию F :

$$F = 1/E = (1 + \varphi_1 [A]^{-1} + \varphi_2 [A]^{-2} + \varphi_3 [A]^{-3} + \varphi_4 [A]^{-4})P^{-1}. \quad (235)$$

При условии, что $A \rightarrow 0$

$$\lim F = P^{-1} = 1/P. \quad (236)$$

Если построить график в координатах $F = 1/E$ (ось ординат) — $[A]^{-1} = 1/[A]$ (ось абсцисс) и экстраполировать $1/[A]$ на нулевое значение, то отрезок, отсекаемый на оси ординат, будет равен $F = 1/P$.

Уравнение (235) перепишем, введя новую функцию G :

$$G = (P/E - 1) [A] = \varphi_1 + \varphi_2 [A]^{-1} + \varphi_3 [A]^{-2} + \varphi_4 [A]^{-3}. \quad (237)$$

Откладывая на оси ординат величину G , а на оси абсцисс $[A]^{-1} = 1/[A]$ и экстраполируя $1/[A]$ на нулевое значение, находим константу φ_1 , как отрезок, отсекаемый соответствующей прямой на оси ординат.

Далее введем новую функцию H :

$$H = (G - \varphi_1) [A] = \varphi_2 + \varphi_3 [A]^{-1} + \varphi_4 [A]^{-2}. \quad (238)$$

Экстраполируя прямую графика в координатах $H - [A]^{-1}(1/[A])$ на нулевое значение $1/[A]$, находим φ_2 и т. д. Величины φ_1 , φ_2 и т. д. пересчитывают на β_1 , β_2 и др.

Пример 1. Экстракция роданидного комплекса железа (III) циклогексаном из солянокислых растворов [66]. В качестве исходных используют водные $2 \cdot 10^{-3} M$ растворы $Fe(NO_3)_3$ и $KSCN$, приготовленные на соляной кислоте. Экстрагирование роданидного комплекса железа (III) проводят циклогексаном из водных растворов (изомолярная серия). Для определения состава комплекса к каждому раствору изомолярной серии (20 мл) добавляют по 20 мл циклогексана, растворы взбалтывают до установления равновесия и после расслоения фаз определяют содержание железа и роданид-ионов в органической фазе. Полученные при этом экспериментальные данные используют для построения зависимости содержания компонентов в органической фазе от соотношений концентраций в исходных водных растворах. Как видно из рис. 54, максимум концентраций железа и роданид-ионов в органической фазе приходится на молярное соотношение в водной фазе $[Fe^{3+}] : [SCN^-] = 1 : 3$. Это значит, что циклогексаном экстрагируется соединение $Fe(NCS)_3$.

Поскольку роданидные комплексы железа (III) окрашены, для определения состава комплексов можно измерить оптическую плотность экстрактов и построить графическую зависимость $D - \frac{C_{SCN^-}}{C_{Fe^{3+}}}$.

Пример 2. Экстракция роданида галлия трибутилфосфатом (ТБФ) из солянокислых растворов [67]. В качестве исходных препаратов используют хлорид и роданид калия, хлорид галлия. Для поддержания постоянной ионной силы ($\mu = 2,8$) в водной фазе применяют хлорид калия. Экстрагентом служат бензольные растворы трибутилфосфата, которые предварительно насыщают роданистоводородной кислотой.

Предварительно изучают распределение хлорида галлия между водной и органической фазами в зависимости от концентрации соляной кислоты, а также роданид-ионов в водной фазе и ТБФ в бензоле. Установлено, что экстракция галлия в органическую фазу увеличивается при увеличении концентрации роданид-ионов в водной фазе и ТБФ в бензоле. Галлий хорошо

экстрагируется из 0,1 — 1,0 М растворов соляной кислоты 2 М бензольными растворами ТБФ.

Для определения состава экстрагирующихся комплексов галлия $\text{Ga}(\text{NCS})_n$ из 0,1 и 1,0 М растворов HCl готовят серию растворов с постоянной концентрацией хлорида галлия ($C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ М}$, $C_{\text{GaCl}_3} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$; $C_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ М}$, $C_{\text{GaCl}_3} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$) и переменной (возрастающей) — роданида калия ($C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ М}$, $C_{\text{KSCN}} = 0,05 — 0,3 \text{ М}$; $C_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ М}$, $C_{\text{KSCN}} = 0,07 — 0,8 \text{ М}$). Концентрация ТБФ в бензоле составляет 2,0 М. В делительные воронки к определенным объемам водной фазы добавляют равные объемы бензольного раствора трибутилфосфата и смеси встряхивают в течение 20—30 мин. После разделения фаз (30 мин) обе фазы анализируют на галлий (комплексометрически) и рассчитывают коэффициент распределения галлия между фазами. Затем строят графическую зависимость $\lg E — \lg [\text{SCN}^-]$, где E — коэффициент распределения. Как видно из рис. 55, а, угловой коэффициент прямой к оси абсцисс равен трем, т. е. в органическую фазу экстрагируется соединение $\text{Ga}(\text{NCS})_3$.

Для определения числа молекул ТБФ, входящих в состав экстрагируемых комплексов, готовят новую серию растворов при постоянных концентрациях соли галлия ($5,5 \times 10^{-2} \text{ М}$), роданида калия (0,825 М), соляной кислоты (1,0 М) в водной фазе и переменной (возрастающей) — ТБФ в бензоле (0,5—2,0 М). К определенным объемам водного

раствора исходных компонентов добавляют равные объемы бензольного раствора ТБФ, растворы встряхивают (~ 30 мин) до установления равновесия и после расслоения фаз (~ 30 мин) обе фазы

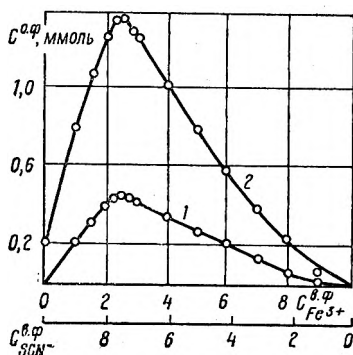


Рис. 54. Экстракция циклогексаном ионов Fe^{3+} (1) и SCN^- (2) в зависимости от их соотношения в изомолярной серии водных растворов

(о. ф. — органическая фаза; в. ф. — водная фаза).

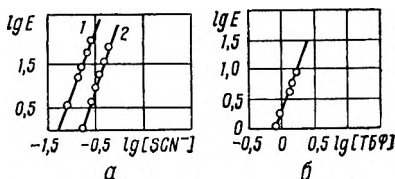


Рис. 55. Зависимость коэффициента распределения галлия (III) в системе $\text{Ga}^{3+} — \text{SCN}^- — \text{ТБФ} — \text{H}_2\text{O}$ от концентрации роданид-ионов в водной фазе (а) и ТБФ в бензоле (б):

1 — $\text{pH} = 1$; 2 — $\text{pH} = 0$; $C_{\text{HCl}} = 1 \text{ М}$.

анализируют на галлий. На основании экспериментальных данных строят графическую зависимость $\lg E - \lg [\text{ТБФ}]$. Как видно из рис. 55,б, экстрагируемые комплексы роданида галлия сольватированы тремя молекулами ТБФ, т. е. комплекс имеет состав $[\text{Ga}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{ТБФ}]$.

Задача 1. Определить состав дитизоната кобальта и коэффициент его распределения E . Дитизон (дифенилтиокарбазон) практически не растворим в воде, поэтому на практике его применяют в виде растворов в хлороформе или четыреххлористом углероде. При взаимодействии таких растворов дитизона (зеленого цвета) с водными растворами тяжелых металлов образуются окрашенные комплексные дитизонаты, которые также не растворимы в воде, но растворимы в CHCl_3 , CCl_4 .

Для определения состава дитизоната кобальта при $\text{pH} = 4$ по методу изомольярных серий с использованием метода экстракции приготовить водный $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ раствор дитизона (H_2Dz) в CCl_4 . В сосуды для экстракции поместить растворы исходных компонентов в различных соотношениях при общих суммарных объемах 10 мл. Для создания определенного значения pH к приготовленным растворам добавить ацетатаммиачный буферный раствор (20 мл). После встряхивания (~ 30 мин) при помощи делительной воронки отделить органическую фазу, разбавить ее до определенного объема (10 мл) четыреххлористым углеродом и измерить оптическую плотность. Для правильного выбора длины волны, при которой необходимо измерять оптическую плотность, снять кривые светопоглощения растворов исходных компонентов, а также их смесей в органической фазе. На основании измерения оптической плотности экстрактов изомольярной серии построить графическую зависимость состав — свойство и определить состав дитизоната кобальта. При этом следует иметь в виду, что дитизон, взаимодействуя с водными растворами солей кобальта, при $\text{pH} \leq 8-9$ (в CCl_4) ведет себя как одноосновная кислота.

Для определения коэффициента распределения E дитизоната кобальта между органической и водной фазами в зависимости от pH раствора водной фазы приготовить новую серию растворов. В сосуды для экстракции поместить по 20 мл ацетатаммиачного буферного раствора с различными значениями pH (3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0), 5 мл 10^{-4} M раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и 5 мл $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ раствора дитизона в CCl_4 . После встряхивания и разделения фаз определить концентрацию дитизоната кобальта в органической фазе фотометрическим методом по предварительно построенному калибровочному графику. Концентрацию кобальта в водной фазе определяют по разности между исходной и концентрацией кобальта (дитизоната кобальта) в органической фазе. Далее рассчитать коэффициент распределения дитизоната кобальта для всех исследуемых растворов.

Задача 2. Исследовать экстракцию роданида алюминия трибутилфосфатом (ТБФ) из солянокислых растворов. В качестве исходных препаратов использовать хлорид и роданид калия, нитрат алюминия, трибутилфосфат. Постоянную ионную силу ($\mu = 2,8$) создавать с помощью KCl . Приготовить 2,0 M бензольный раствор трибутилфосфата. Во избежание заметного снижения концентрации роданид-ионов (вследствие перехода роданистоводородной кислоты в неводную фазу) все бензольные растворы ТБФ перед использованием предварительно насытить

роданистоводородной кислотой. Для этого экстрагент встряхивать с подкисленным раствором роданида калия такой же концентрации, как в исследуемых растворах. Исследовать экстракцию алюминия из 0,1 М растворов соляной кислоты.

Для определения состава экстрагирующихся комплексов алюминия $Al(NCS)_n^{3-n}$ из слабокислых растворов (0,1 М) приготовить серию растворов с постоянной концентрацией нитрата алюминия ($4,2 \cdot 10^{-2}$ М) и переменной (возрастающей) — роданида калия (0,8 — 2,0 М). При концентрации роданида калия в водной фазе меньше 0,8 М алюминий в органическую фазу не экстрагируется.

К определенному объему водной фазы прилить равный объем органической фазы. После встряхивания растворов (~ 30 мин) и разделения фаз (~ 30 мин) комплексонометрически определить концентрацию алюминия в обеих фазах. На основании экспериментальных данных рассчитать коэффициент распределения E алюминия между фазами и построить графическую зависимость $\lg E - \lg C_{SCN^-}$. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс дает значение n .

Для определения числа молекул ТБФ, входящих в состав экстрагируемых комплексов, приготовить новую серию водных 0,1 М солянокислых растворов с постоянными концентрациями нитрата алюминия ($4,2 \cdot 10^{-2}$ М) и роданида калия (1,2 М). Отдельно приготовить бензольные растворы ТБФ так, чтобы концентрация экстрагента изменялась от 0,5 до 2,0 М. К определенному объему водного раствора прилить равный объем ТБФ в бензоле и смесь встряхивать в течение ~ 30 мин. После расслоения фаз комплексонометрически определить содержание алюминия в обеих фазах и рассчитать коэффициент распределения алюминия между фазами. На основании полученных экспериментальных данных построить графическую зависимость $\lg E - \lg [ТБФ]$. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен количеству молекул ТБФ, содержащихся в экстрагируемом комплексе алюминия. По литературным данным, в этих условиях в органическую фазу экстрагируется $[Al(NCS)_3 \cdot 3 \text{ ТБФ}]$.

3.4.6. Кинетический метод

Исследование комплексообразования при помощи кинетических методов [68, 69]. Методы анализа, основанные на измерении скорости реакции и использовании ее величины для определения концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции), объединяются под общим названием *кинетических методов анализа*. Существуют различные варианты кинетических методов анализа в зависимости от типа используемых реакций или способа измерения различных кинетических характеристик [68].

Кинетические методы анализа могут применяться для определения как сравнительно больших, так и очень малых концентраций различных веществ. В первом случае, как правило, используют обычные реакции, во втором — каталитические.

Основным законом химической кинетики является *закон действующих масс*, в соответствии с которым скорость

химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (в соответствующих степенях):

$$v = \frac{dx}{dt} = kC_A C_B. \quad (239)$$

Коэффициент пропорциональности k , не зависящий от концентрации реагирующих веществ, называется *константой скорости реакции*.

Реакция, скорость которой определяется концентрацией анализируемого вещества, называется *индикаторной*. Вещества, по изменению концентрации которых экспериментально определяют скорость реакции, называются *индикаторными*. Индикаторная реакция должна отвечать определенным требованиям: а) скорость реакции должна находиться в определенных пределах, поскольку реакции, протекающие очень быстро или слишком медленно, неудобны для аналитических целей. Оптимальное время для измерения скорости реакции — 10—15 мин; б) концентрацию индикаторного вещества необходимо измерять простым и быстрым способом; в) концентрация определяемого вещества во время проведения опыта не должна существенно меняться.

Для изучения кинетики реакции и определения ее скорости необходимо знать изменение концентрации хотя бы одного из реагирующих веществ или продуктов реакции во времени. Для определения концентрации веществ применяют химические и физико-химические методы анализа. Из химических методов наиболее распространенными являются объемные определения. При использовании физико-химических методов анализа измеряют изменение во времени какого-либо физического свойства системы, например, оптической плотности, электропроводимости, показателя преломления и др. Если кинетическая реакция протекает с изменением окраски раствора, то, измеряя его оптическую плотность, можно наблюдать за изменением концентрации индикаторного вещества во времени.

Для определения концентрации по данным кинетических измерений чаще всего используют метод тангенсов. По этому методу оптическую плотность растворов, содержащих определенное количество элемента-катализатора, измеряют через определенные промежутки времени. Затем строят графики в координатах оптическая плотность — время (рис. 56). По графику определяют тангенсы углов наклона полученных прямых и строят градуировочный график в координатах $\operatorname{tg} \alpha$ — концентрация катализатора (рис. 57). Для определения концент-

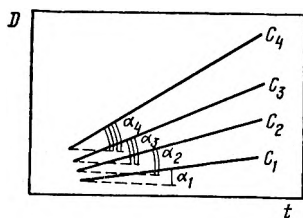


Рис. 56. Зависимость оптической плотности растворов с различными концентрациями определяемого вещества от времени.

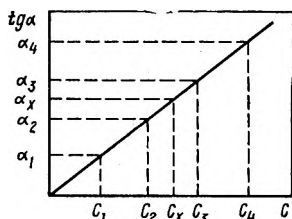


Рис. 57. Определение концентрации вещества методом тангенсов.

рации по данным кинетических измерений применяют также методы фиксированного времени, фиксированной концентрации и др. [68].

При использовании кинетических методов анализа определяют, как правило, равновесную, а не общую концентрацию вещества. Поэтому кинетические методы можно применять при изучении равновесий в растворах и в особенности при изучении равновесий реакций комплексообразования. Для этой цели наиболее удобны *гомогенно-каталитические реакции*. Нередко катализатор образует комплексы с одним из реагентов; на основании изучения кинетики такой каталитической реакции можно определить состав и устойчивость образующегося соединения. Устойчивость комплексов можно вычислить непосредственно из экспериментальных данных с использованием либо закомплексованности, либо функции образования. Если в опыте определяют равновесную концентрацию металла, целесообразно вычислять закомплексованность; если известна равновесная концентрация лиганда, удобнее вычислить функцию образования.

Рассмотрим случай образования промежуточного комплексного соединения между катализатором и одним из компонентов реакции в гомогенно-каталитической реакции, содержащей компоненты *A* и *B*. В простейшем случае образование комплексного соединения протекает по схеме



где *A*, *Г* и *ГА_n* — соответственно исходное вещество, катализатор и промежуточное комплексное соединение. Константу устойчивости соединения *ГА_n* можно представить следующим образом:

$$\beta_n = \frac{[ГА_n]}{[Г][A]^n}. \quad (241)$$

При отсутствии ступенчатого комплексообразования общая концентрация катализатора C_k^0 равна:

$$C_k^0 = [GA_n] + [G]. \quad (242)$$

Решая уравнения (241) и (242) совместно, получим:

$$[GA_n] = C_k^0 \frac{\beta_n [A]^n}{1 + \beta_n [A]^n}. \quad (243)$$

С увеличением концентрации компонента A концентрация комплекса GA_n сначала быстро увеличивается, затем практически весь катализатор входит в состав соединения GA_n и скорость реакции перестает зависеть от концентрации вещества A .

Скорость реакции описывается уравнением

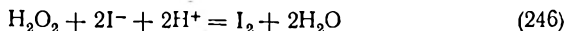
$$\frac{dx}{dt} = v = k \frac{\beta_n [A]^n}{1 + \beta_n [A]^n} C_k^0 P_C, \quad (244)$$

где P_C — функции концентрации B и других реагирующих веществ. Уравнение (244) можно преобразовать:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k P_C C_k^0} \left(1 + \frac{1}{\beta_n} \cdot \frac{1}{[A]^n} \right). \quad (245)$$

Если на оси абсцисс откладывать величину $1/[A]^n$, а на оси ординат — величину $1/v$, то все экспериментальные точки должны лежать на одной прямой. По величине отрезка на оси ординат можно найти константу скорости реакции, а по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс — константу устойчивости β_n (рис. 58).

Пример. Изучение оксалатных комплексов молибдена (VI) [70]. Для исследования оксалатных комплексных соединений молибдена (VI) в кислой среде кинетическим методом изучают реакцию окисления иодида пероксидом водорода, катализируемую молибденовой кислотой. Эта реакция протекает по следующей схеме:



и подчиняется кинетическому уравнению:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \kappa [H_2O_2] [I^-] [H_2MoO_4] + \text{const}, \quad (247)$$

где κ — каталитический коэффициент. Из кинетического

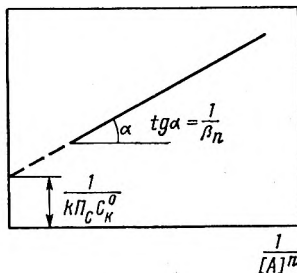


Рис. 58. Определение константы скорости реакции и константы устойчивости комплекса.

уравнения (247) видно, что скорость реакции (246) пропорциональна концентрации молибденовой кислоты. Уменьшение ее концентрации за счет комплексообразования вызывает соответственно уменьшение скорости реакции. Путем измерения скорости реакции при различных концентрациях лигандов можно определить равновесную концентрацию молибденовой кислоты.

В работе используют водные растворы иодида калия, пероксида водорода, крахмала, а также подкисленные растворы молибдата аммония и оксалата натрия. Для определения концентрации молибденовой кислоты строят калибровочный график на основании серии опытов. В несколько мерных колб на 50 мл вносят определенные объемы растворов иодида калия, серной кислоты, крахмала, а затем, после небольшого разбавления, растворы пероксида водорода и молибдата аммония. Растворы доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Исследование ведут при 22—23 °С и ионной силе $\mu = 0,48$. Концентрации реагирующих веществ следующие: $KI - 2 \cdot 10^{-4} M$, $H_2SO_4 - 0,072 M$, $H_2O_2 - 1 \cdot 10^{-3} M$. Концентрацию молибдата аммония меняют в пределах $2,04 \cdot 10^{-7} - 1,23 \cdot 10^{-6} M$. Через 3 мин после смешивания растворов ежеминутно измеряют оптическую плотность раствора на ФЭКе при $\lambda_{эфф} = 553$ нм. На основании полученных данных строят графики оптическая плотность — время и определяют тангенс угла наклона для каждой прямой, который пропорционален скорости каталитической реакции (246), и, следовательно, связан линейной зависимостью с концентрацией молибденовой кислоты. Затем строят калибровочный график в координатах тангенс угла наклона — концентрация молибденовой кислоты. Все точки на этом графике лежат на одной прямой. В дальнейшем по этому графику определяют равновесную концентрацию молибденовой кислоты.

Для исследования оксалатных комплексов молибдена (VI) готовят новую серию растворов с прежними концентрациями исходных компонентов, однако перед прибавлением молибдата аммония в раствор вводят оксалат натрия. Концентрацию молибдата аммония в серии сохраняют постоянной, а концентрацию оксалата натрия меняют от $0,8 \cdot 10^{-4} M$ до $2,08 \cdot 10^{-3} M$. Через 3 мин после смешивания исходных растворов ежеминутно определяют их оптическую плотность и строят графическую зависимость оптическая плотность — время. По графику находят тангенсы углов наклона прямых в присутствии оксалата и по калибровочному графику определяют равновесную концентрацию молибденовой кислоты. Полу-

ченные данные приведены в табл. 28. Как видно из таблиц¹, при добавлении оксалата натрия к исходным растворам реакция (246) замедляется. Это связано с образованием комплексного соединения при взаимодействии молибденовой и щавелевой кислот.

Таблица 28. Изменение концентрации молибденовой кислоты в присутствии щавелевой кислоты

$C_{H_2C_2O_4} \times 10^3, M$	$tg \alpha$	Равновесная концентрация молибденовой кислоты ($\bar{C}_{HM} \cdot 10^3$), M	Равновесная концентрация комплексного иона ($\bar{C}_{MA} \cdot 10^3$), M	$K_d \cdot 10^4$
0,0832	0,0900	0,855	0,167	4,26
0,166	0,0789	0,745	0,277	4,47
0,249	0,0680	0,636	0,386	4,10
0,333	0,0616	0,575	0,447	4,29
0,416	0,0537	0,497	0,525	3,96
0,832	0,0408	0,370	0,652	4,73
1,248	0,0292	0,255	0,767	4,14
1,664	0,0241	0,205	0,817	4,17
2,080	0,0210	0,174	0,848	4,27

Примечание: исходная концентрация $[H_2MoO_4] = 1,022 \cdot 10^{-6} M$.

Рассчитывают условную константу диссоциации оксалатомолибдатного комплекса предполагаемого состава $[MoO_3C_2O_4]^{2-}$ по уравнению

$$K_d = \frac{\bar{C}_{HM} \bar{C}_{HA}}{\bar{C}_{MA}}, \quad (248)$$

где K_d — условная константа диссоциации; \bar{C}_{HM} — равновесная концентрация молибденовой кислоты; \bar{C}_{HA} — равновесная концентрация щавелевой кислоты; \bar{C}_{MA} — равновесная концентрация комплекса. Поскольку в серию опытов вводят большой избыток оксалата натрия по отношению к молибдату аммония, принимают, что $[C_2O_4^{2-}] = C_{Na_2C_2O_4}$; разность между начальной (C_{HM}^0) и равновесной концентрациями молибденовой кислоты ($C_{HM}^0 - \bar{C}_{HM}$) представляет собой равновесную концентрацию комплекса. Рассчитанные значения K_d приведены в табл. 28.

Задача. Исследовать влияние концентрации ионов водорода на диссоциацию оксалатомолибдатного комплекса. Скорость реакции окисления иодида пероксидом водорода (246) зависит от концентраций молибденовой кислоты (247) и ионов водорода. Для изучения влияния кон-

центрации ионов водорода на равновесие реакции образования оксалатомолибдатного комплекса исследовать серии растворов с различными концентрациями серной кислоты.

В качестве исходных использовать $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор KI, $1 \cdot 10^{-2}$ М растворы H_2O_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, растворы крахмала (2 г/л) и серной кислоты (5 и 0,5 М). Для определения равновесной концентрации молибденовой кислоты построить калибровочный график. С этой целью приготовить серию растворов: в пять мерных колб на 50 мл внести 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора KI, 1 мл раствора крахмала, 1 мл 5 М раствора H_2SO_4 , а затем 5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора H_2O_2 и молибдат аммония (1,5; 3,75; 6,0; 7,5; 9,0 мл). Растворы довести до метки дистиллированной водой и хорошо перемешать. Через 3 мин после смешивания растворов ежеминутно в течение 5 мин измерять оптическую плотность растворов, предварительно выбрав эффективную длину волны. На основании полученных данных построить график зависимости оптическая плотность — время для каждого раствора серии и определить тангенс угла наклона для каждой прямой. Затем построить калибровочный график в координатах $\text{tg } \alpha - C_{(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4}$, по которому определить равновесную концентрацию молибденовой кислоты в серии растворов со щавелевой кислотой.

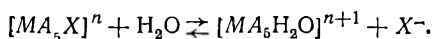
Для исследования оксалатных комплексов молибдена (VI) приготовить новую серию растворов, содержащих 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора KI, 1 мл 5 М раствора H_2SO_4 , 1 мл раствора крахмала, 5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора H_2O_2 , 7,5 мл $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, переменные количества $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,4; 2,5; 4,0; 5,0; 10 мл). Растворы довести до метки дистиллированной водой. Через 3 мин после смешивания исходных растворов ежеминутно в течение 5 мин измерять оптическую плотность растворов. На основании экспериментальных данных построить график зависимости оптическая плотность — время и определить тангенсы углов наклона прямых к оси абсцисс. По предварительно построенному калибровочному графику определить равновесную концентрацию молибденовой кислоты. Рассчитать по уравнению (248) условную константу диссоциации оксалатомолибдатного комплекса, принимая, что $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$; равновесная концентрация комплекса равна разности между начальной и равновесной концентрациями молибденовой кислоты.

Приготовить новую серию растворов, как указано выше, используя в качестве исходного 0,5 М раствор H_2SO_4 , построить калибровочный график, определить равновесную концентрацию молибденовой кислоты в присутствии щавелевой и рассчитать условную константу диссоциации оксалатомолибдатного комплекса. Все определения проводить как указано выше и с теми же исходными концентрациями компонентов. Сопоставить полученные средние значения K_d для растворов с различной концентрацией ионов водорода и установить, влияет ли $[\text{H}^+]$ на диссоциацию оксалатомолибдатного комплекса и если да, то каким образом.

Изучение кинетики реакций акватации. Результаты исследования кинетики реакций акватации в водно-органических растворах могут быть использованы для выяснения преимущественных механизмов этих процессов.

Наиболее изученными кинетическими методами являются реакции замещения молекулой воды ацидолигандов в окта-

эдрических комплексах кобальта (III) и хрома (III). Обычно такие реакции замещения называются *реакциями акватации* [69]:



Для исследования кинетики такой реакции поступают следующим образом. Готовят серию водных растворов координационного соединения заданной концентрации и помещают их в термостат, в котором поддерживается определенная температура с точностью до $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Через равные промежутки времени одну из пробирок извлекают из термостата, быстро «замораживают» (например, в сосуде со льдом) и после ее охлаждения определяют в растворе концентрацию ацидолиганда X , вытесненного из внутренней сферы комплекса. Перед определением концентрации лиганда к раствору обычно приливают равный объем ацетона, чтобы замедлить протекание реакции акватации. Полученные экспериментальные данные можно обработать с помощью уравнения

$$\lg (1 - C_t/C_0) = -kt, \quad (249)$$

где C_t — концентрация лиганда X , вытесненного из внутренней сферы комплекса в момент времени t ; C_0 — начальная концентрация комплекса; k — константа скорости. Если зависимость $\lg (1 - C_t/C_0) = f(t)$ носит линейный характер, это означает, что изучаемая реакция акватации подчиняется уравнению первого порядка.

Весьма важное значение имеют исследования влияния ионной силы раствора, неводных добавок, температуры на протекание реакции акватации. Как правило, добавка неводного растворителя, способного смешиваться с водой, заметно влияет на скорость акватации.

Изучение кинетики реакции акватации позволяет по уравнению (249) определить константу скорости для данных температурных условий.

Изучение кинетики реакций акватации при различных температурах дает возможность получить термодинамические характеристики этих реакций. Например, из зависимости $\lg k - 1/T$ можно определить энергию активации, поскольку константа скорости реакции k связана с энергией активации E_+ уравнением Аррениуса:

$$\ln k = \ln P - \frac{E_+}{RT}, \quad (250)$$

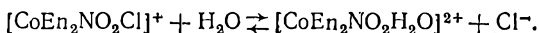
где P — предэкспоненциальный фактор; R — газовая по-

стоянная. Зная величину E_{\neq} , значение энтропии активации ΔS_{\neq} можно рассчитать по уравнению

$$\Delta S_{\neq} = R \left(\ln k - \ln \frac{KT}{h} - 1 \right) + \frac{E_{\neq}}{T}, \quad (251)$$

где K — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка.

Пример. Изучение реакции акватации *цис*-[CoEn₂NO₂Cl]Cl [71]. Реакцию акватации рассматриваемого комплекса можно представить следующим уравнением:



В цитируемой работе изучена кинетика акватации *цис*-[CoEn₂NO₂Cl]⁺ в зависимости от концентрации комплекса, исследовано влияние неводных добавок и ряда электролитов на скорость выхода ионов хлора из внутренней сферы комплекса.

При исследовании скорости процесса акватации использована следующая методика. Навеску координационной соли растворяют в минимальном количестве воды при комнатной температуре, добавляют необходимое количество азотной кислоты для подавления щелочного гидролиза, органического растворителя или электролита и раствор разбавляют водой до 250 мл. Затем в тонкостенные пробирки с пришлифованными пробками отбирают из раствора 7—9 проб (по 25 мл) и помещают их в термостат, поддерживая заданную температуру с точностью $\pm 0,1$ °C. Через определенные промежутки времени пробирки с раствором извлекают из термостата и помещают для охлаждения в сосуд со льдом. После охлаждения проб растворы анализируют. Концентрацию вытесненных из внутренней сферы хлорид-ионов определяют потенциометрическим титрованием нитратом серебра. С этой целью применяют электролитическую ячейку, где в качестве индикаторного используют серебряный электрод, в качестве электрода сравнения — каломельный полуэлемент. Э. д. с. измеряют при помощи потенциометра типа Р-300; нуль-инструментом служит зеркальный гальванометр. Для того чтобы скачок потенциала в эквивалентной точке был более отчетливым, перед титрованием к пробе добавляют равный объем ацетона, замедляющего реакцию акватации. При определении концентрации хлорид-ионов, вытесненных из внутренней сферы, необходимо учитывать концентрацию внешнесферных хлорид-ионов.

Готовят три серии растворов с общими концентрациями соли кобальта, равными $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

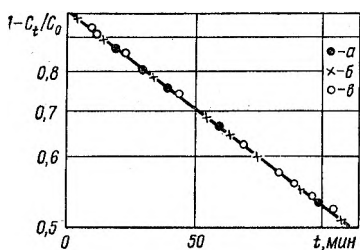


Рис. 59. Кинетика реакции акватации в водных растворах $\text{cis-}[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Cl}]^+$ при 25°C :
 $a - C = 0,01 \text{ M}$; $б - C = 0,005 \text{ M}$;
 $в - C = 0,0025 \text{ M}$.

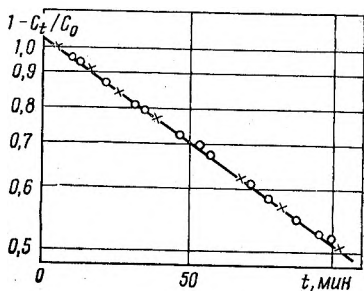


Рис. 60. Кинетика реакции акватации в водных $0,01 \text{ M}$ растворах $\text{cis-}[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Cl}]^+$ при 25°C :
 \times — с добавлением NaNO_3 ; \circ — Na_2SO_4 .

В каждой из этих серий определяют концентрацию вытесненных ионов хлора C_t в момент времени t . Зная общую концентрацию комплекса C_0 , строят графическую зависимость $(1 - C_t/C_0) = f(t)$ (рис. 59; кинетическая зависимость на рисунке приведена в полулогарифмических координатах). Как видно из рисунка, рассматриваемая зависимость является линейной, не зависит от начальной концентрации комплекса, а это означает, что изученная реакция акватации удовлетворительно описывается уравнением первого порядка.

Исследовано также влияние ионной силы раствора на кинетику акватации $\text{cis-}[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Cl}]^+$. Кинетические результаты реакции акватации этой соли с добавками нитрата и сульфата натрия при значении ионной силы $0,1$ приведены на рис. 60. Как видно из рисунка, в изученных концентрационных условиях реакция акватации не зависит от ионной силы раствора и удовлетворительно описывается уравнением первого порядка.

Исследовано влияние на реакцию акватации органических добавок: ацетона, метанола, этиленгликоля и сахарозы. Как видно из рис. 61, скорость реакции акватации изучаемой соли заметно уменьшается в присутствии неводных добавок, особенно сильно замедляет реакцию добавка ацетона. При этом порядок реакции относительно концентрации комплекса остается неизменным.

В водно-органических растворах изучена температурная зависимость скорости реакции акватации в интервале $20 - 40^\circ\text{C}$. Полученные данные приведены в табл. 29. Установлено, что температурная зависимость константы скорости изучае-

Таблица 29. Температурная зависимость реакции акватации 0,01 М раствора $\text{цис-}[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Cl}]^+$ в водно-органических растворах

Органическая добавка	Массовая доля, %	$k \cdot 10^3$ при $t, ^\circ\text{C}$				
		20	25	30	35	40
Сахароза	40	2,76	5,25	9,70	16,70	30,40
Этиленгликоль	»	2,51	4,79	8,68	15,60	26,30
Метанол	»	1,38	2,67	4,89	8,68	15,20
Ацетон	»	0,93	1,79	3,31	5,89	11,20

мой реакции удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. На рис. 62 изображен график зависимости скорости реакции акватации соли в присутствии 40 % (масс.) ацетона от температуры. Полученные кинетические результаты обработаны при помощи метода наименьших квадратов, что позволило рассчитать параметры уравнения Аррениуса (энергию активации, предэкспоненциальный фактор); рассчитана энергия энтропии. Полученные результаты приведены в табл. 30.

Задача. Изучить кинетику реакции акватации $\text{цис-}[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Исходную соль получить по методике [4], исследовать на содержание кобальта, внешнесферного и координационно связанного хлора. Для определения внешнесферного хлора пробу свежеприготовленного раствора «заморозить» и потенциметрически определить в ней содержание хлора. Определение проводить с сереб-

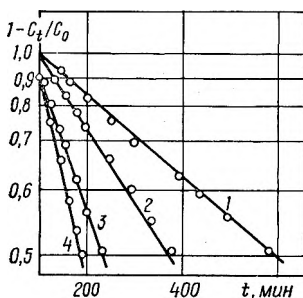


Рис. 61. Кинетика реакции акватации 0,01 М раствора $\text{цис-}[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Cl}]^+$ при 25°C в присутствии 40 % (масс.):

1 — ацетона; 2 — метанола; 3 — этиленгликоля; 4 — сахарозы.

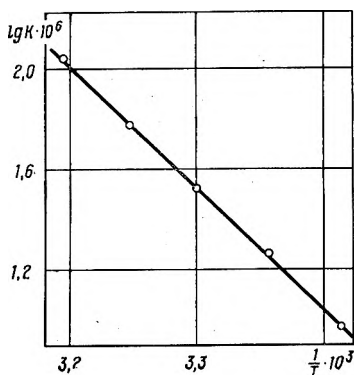


Рис. 62. Температурная зависимость скорости реакции акватации $\text{цис-}[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Cl}]^+$ в присутствии 40 % ацетона.

Таблица 30. Кинетические результаты реакции акватации 0,01 М раствора $\text{цис-}[\text{CoEn}_2\text{NO}_2\text{Cl}]^+$ в водно-органических растворах

Органическая добавка	Массовая доля, %	Диэлектрическая проницаемость	Концентрация воды, М	$k \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
Сахароза	0	79,0	55,6	10,50	$21,2 \pm 0,4$	—32,6
	10	76,3	51,9	8,62	$21,7 \pm 0,5$	—27,2
	20	73,6	48,0	7,55	$21,6 \pm 0,5$	—29,7
	30	70,9	43,8	6,38	$21,4 \pm 0,2$	—33,1
	40	67,9	39,2	5,25	$21,7 \pm 0,2$	—30,5
Этиленгликоль	10	75,6	51,0	8,31	$21,5 \pm 0,1$	—28,9
	20	72,8	45,9	7,09	$21,6 \pm 0,2$	—29,7
	30	69,8	40,7	5,83	$22,2 \pm 0,7$	—22,6
	40	66,6	35,3	4,79	$21,5 \pm 0,3$	—35,1
Метанол	10	74,1	49,1	7,65	—	—
	20	69,2	42,9	5,80	—	—
	30	64,2	37,0	4,17	—	—
	40	59,6	31,2	2,67	$21,8 \pm 0,2$	—35,1
Ацетон	10	73,0	49,2	7,13	—	—
	20	67,0	43,1	5,02	—	—
	30	61,0	37,1	3,08	—	—
	40	54,6	31,2	1,79	$22,5 \pm 0,4$	—28,9

ряным электродом; в качестве электрода сравнения использовать каломельный полуэлемент. Для определения общего содержания хлора пробу прокипятить с избытком щелочи до полного разрушения комплекса.

Реакцию акватации координационной соли изучить в зависимости от концентрации соли, температуры, а также различных добавок к раствору: ацетона, хлорида и фторида натрия.

Для исследования влияния концентрации координационной соли на скорость выхода комплексно-связанного хлора приготовить три серии растворов с концентрациями исходной соли $3 \cdot 10^{-2}$ М, 1×10^{-2} М, $2,5 \cdot 10^{-3}$ М и в течение 90 мин (интервал 5—10 мин) определить концентрацию вытесненного из внутренней сферы хлора. Затем построить графическую зависимость $\lg(1 - C_t/C_0) = f(t)$. Влияет ли изменение концентрации координационной соли на скорость акватации $\text{цис-}[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]^+$?

Изучить кинетику акватации $\text{цис-}[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]^+$ в широком интервале температур (20, 30 и 40 °С) при концентрации исходной соли, равной 0,01 М. На основании экспериментальных данных построить графические зависимости $\lg(1 - C_t/C_0) = f(t)$, а также $\lg k - 1/T$. Каким образом влияет изменение температуры на скорость реакции акватации координационной соли?

Изучить влияние ионной силы раствора на скорость выхода комплексно-связанного хлора при 30° С. С этой целью приготовить две серии растворов с общей концентрацией координационной соли 1×10^{-2} М в присутствии электролитов NaCl и NaF. Электролиты добавлять в таких количествах, чтобы ионная сила раствора была равна

0,1. Все опыты проводить при постоянном значении $pH = 4,5$, используя для этого серную кислоту. На основании полученных экспериментальных данных построить графическую зависимость $\lg(1 - C_t/C_0) = f(t)$. Каким образом влияет природа электролита на скорость выхода комплексно-связанного хлора в изученной координационной соли?

Изучить влияние неводных добавок на скорость выхода комплексно-связанного хлора в присутствии 20 % (масс.) C_2H_5OH , $(CH_3)_2O$ при концентрации координационной соли $1 \cdot 10^{-2} M$ и температуре $30^\circ C$. Построить графическую зависимость $\lg(1 - C_t/C_0) = f(t)$.

На основании полученных графических зависимостей определить, уравнению какого порядка подчиняется реакция акватации $cис-[CoEn_2Cl_2]^+$, а также рассчитать значения энергии активации E_{\neq} и энтропии ΔS_{\neq} .

Раздел 4. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как известно, наиболее полную информацию о структуре кристаллического соединения можно получить из рентгеноструктурных данных. Поскольку применять этот метод во многих лабораториях бывает трудно из-за отсутствия необходимой аппаратуры или же из-за того, что не всегда удается получить монокристаллы соединения, широкое использование для изучения строения вещества получили методы, основанные на изучении электронных, колебательных и вращательных спектров поглощения, спектров электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонансов, магнитных свойств и т. д. [42, 72]. Использование некоторых из этих методов для изучения строения координационных соединений рассмотрим ниже.

4.1. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Как показано в разделе 3, метод спектрофотометрии, основанный на изучении оптических свойств растворов, широко используется для исследования реакций комплексообразования в растворах.

Изучение электронных спектров поглощения (ЭСП) растворов комплексов не менее успешно используется для получения информации о конфигурации центрального атома комплекса. Прежде чем приступить к изучению ЭСП раствора конкретного координационного соединения, нужно убедиться в том, что при его растворении внутренняя сфера не изменяется. Для этого рекомендуется записать ЭСП не только раствора, но и эмульсии координационного соединения, например, в вазелиновом масле, глицерине. Кроме того, желательно

получить спектр отражения твердого вещества. Независимость положения полос в ЭСП от способа получения спектра может свидетельствовать об отсутствии заметного взаимодействия исследуемого вещества с растворителем. Если же такое взаимодействие происходит, следует подобрать более подходящий растворитель или же ограничиться изучением спектров отражения.

Многие координационные соединения переходных металлов ярко окрашены. Их окраска, как известно, обусловлена электронными переходами в молекуле или ионе. Существует четыре основных вида электронных переходов, обнаруженных для комплексов *d*-металлов.

1. Переходы между *d*-подуровнями центрального атома, расщепленными полем лигандов. Они называются *d—d-переходами*. Именно эти переходы в первую очередь обуславливают окраску комплексов переходных металлов. Спектральная область, в которой находятся соответствующие полосы, лежит в ближней ИК-, видимой и УФ-областях спектра. Обычно она простирается от 10000 до 30000 см⁻¹, хотя некоторые *d—d*-переходы лежат и вне этого интервала.

2. Переходы с молекулярных орбиталей, локализованных преимущественно на лигандах, на орбитали, преимущественно локализованные на атоме металла. Подобные переходы называют *переходами с переносом заряда от лиганда на металл*. Эти полосы характеризуются большой интенсивностью: $\epsilon \approx 10^3 - 10^4$.

3. Переходы возбужденных электронов с орбитали, локализованной преимущественно на атоме металла, на разрыхляющую орбиталь, преимущественно локализованную у лиганда. Они называются *переходами с переносом заряда с металла на лиганд*. Как правило, соответствующие полосы наблюдаются в УФ-области спектра, иногда в видимой области.

4. Переходы электронов с одной орбитали лиганда на другую. Такие переходы называются *интралигандными*. Полосы этих переходов лежат в УФ-области спектра (иногда также в видимой области).

Интенсивность спектральных полос и линий определяется так называемыми *правилами отбора*, которые в общем сводятся к следующему.

1. Наиболее интенсивные переходы наблюдаются при изменении квантового числа *l* на единицу ($\Delta l = 1$), например $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $d \rightarrow p$, $d \rightarrow f$ и т. д. Для полос переноса заряда переход электрона реализуется с *p*-орбитали лиганда на *d*-орбиталь атома металла. Интенсивные полосы можно

наблюдать и при внутриатомных переходах типа $4f \rightarrow 5d$ (изменение l на единицу).

2. Значительно менее интенсивные полосы наблюдаются при $\Delta l = 0$. Такие полосы называются запрещенными по Лапорту. Этот запрет выражается в следующем: $d \rightarrow d$ -переходы в октаэдрических комплексах переходных металлов, имеющих центр симметрии, запрещены. Следовательно, если они проявляются, то их интенсивность должна быть очень малой. Почему правило Лапорта, строго выполняющееся для свободных ионов металлов, частично нарушается для комплексов? Такое явление наблюдается в тех случаях, когда комплексный ион не имеет идеальной симметрии O_h . При этом d - и p -орбитали центрального атома частично «смешаны» и переход происходит между d -уровнями с различной степенью участия p -орбиталей. В этих случаях ϵ составляет 1—50. Искаженное или асимметричное поле наиболее характерно для тетраэдрических комплексов. Поскольку центр симметрии у них отсутствует, электронные переходы в ЭСП этих комплексов значительно интенсивнее (часто более чем в 100 раз), чем аналогичные переходы у октаэдрических комплексов. Например, для тетраэдрических комплексов $[MX_4]^{2-}$ (где $M = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$; $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) ϵ изменяется в интервале 200—1200, что примерно в 100 раз больше, чем для октаэдрических комплексов тех же ионов.

Влияние центросимметричного поля можно проследить при сравнении интенсивностей полос поглощения в видимой области спектра водных растворов *цис*- и *транс*- $[\text{CoEn}_2\text{X}_2]^+$ (где $X = \text{F}^-, \text{Cl}^-$). Интенсивности полос для *транс*-изомера, являющегося центросимметричным, в три-четыре раза меньше интенсивности соответствующей полосы *цис*-изомера, у которого нет центра симметрии.

Другой механизм, с помощью которого может сниматься запрет с $d \rightarrow d$ -перехода, особенно важный для центросимметричных комплексов, известен под названием электронно-колебательного, или вибронного, механизма. Его легко представить, если иметь в виду, что в некоторый момент времени в результате колебаний лигандов искажается идеальная октаэдрическая симметрия комплекса. В этом случае наблюдаются переходы небольшой интенсивности ($\epsilon = 5\text{—}20$).

Близким к предыдущему является механизм «заимствования интенсивности». Если запрещенный возбужденный терм лежит энергетически близко к полностью разрешенному для перехода терму (этот переход обуславливает появление интенсивной полосы), то существуют колебательные компоненты, которые по соображениям симметрии могут

примешиваться к электронной волновой функции как возбужденного запрещенного, так и возбужденного разрешенного уровней. «Заимствование интенсивности» по этому механизму уменьшается с увеличением расстояния между возбужденным запрещенным и разрешенным состояниями. Поэтому часто наблюдают, что $d-d$ -полосы, лежащие близко к полосам с переносом заряда, обладают необычайно высокой интенсивностью.

Переходы между состояниями с разной мультиплетностью являются запрещенными по спину или запрещенными по мультиплетности. Это правило отбора не является вполне строгим при наличии спин-орбитального взаимодействия. Поэтому иногда полосы запрещенных по спину переходов появляются в спектрах некоторых комплексов переходных металлов, однако они, как правило, на один или два порядка слабее, чем полосы разрешенных по спину переходов.

Оптические свойства координационных соединений хорошо объясняет теория кристаллического поля (ТКП), основные положения которой заключаются в следующем:

1. Между составными частями комплекса существует только электростатическое взаимодействие. Оно может быть двух типов: ион-ионное (например в $[\text{CoCl}_4]^{2-}$) или ион-дипольное (например в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$).

2. Окружающие центральный ион лиганды рассматриваются без учета их строения как шары определенного заряда и радиуса.

3. Центральный ион рассматривается детально с учетом его электронной структуры и применением квантово-механических законов для описания поведения электронов, находящихся на d - или f -орбиталях.

Однако, в связи с тем что ТКП не может объяснить некоторые наблюдаемые явления, она нуждается в некоторой модификации — так называемой теории поля лигандов (ТПЛ), в которой учитывается перекрывание орбиталей металла и лигандов и принимаются в расчет параметры межэлектронного взаимодействия.

Рассмотрим октаэдрические комплексы, например $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ или $[\text{TiF}_6]^{3-}$, центральный атом которых имеет один d -электрон. В газообразном ионе титана Ti^{3+} все пять d -орбиталей энергетически равноценны и образуют пятикратно вырожденный терм 2D (табл. 31). В октаэдрическом комплексе $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ d -орбитали имеют различную энергию: e_g -орбитали ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) испытывают более сильное электростатическое отталкивание от лигандов, чем t_{2g} -орбитали (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Вследствие этого происходит

Таблица 31. Набор термов для d^n -конфигураций ионов

Электронная конфигурация	Основной терм	Более высокоэнергетические термы
d^1, d^9	2D	—
d^2, d^8	3F	${}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
d^3, d^7	4F	${}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D(2), {}^2P$
d^4, d^6	5D	${}^3H, {}^3G, {}^3F(2), {}^3D, {}^3P(2), {}^1I, {}^1G(2), {}^1F, {}^1D(2), {}^1S(2)$
d^5	6S	${}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, {}^2G(2), {}^2F(2), {}^2D(3), {}^2P, {}^2S$

расщепление пятикратно вырожденного 2D -терма на два новых терма: трехкратно вырожденный T_{2g} -терм и двукратно вырожденный E_g -терм (рис. 63):

$${}^2D \rightarrow T_{2g} + E_g.$$

Расстояние между E_g - и T_{2g} -термами обозначают через $10D_q$ (или Δ_o). Как видно из рис. 63, характер расщепления терма 2D зависит от симметрии поля (другими словами, от строения внутренней сферы комплекса). На величину $10D_q$ (Δ_o)

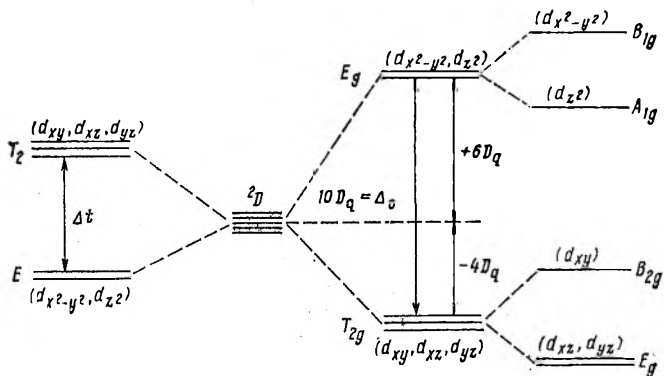


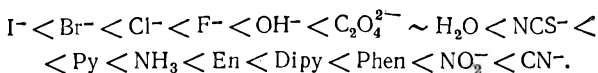
Рис. 63. Расщепление 2D -терма в кристаллических полях различной симметрии.

влияют природа центрального атома (его размер, заряд, электронная структура) и природа лигандов:

1) величина Δ_o при переходе от комплексов $3d^n$ - к комплексам $4d^n$ -металлов увеличивается примерно на 30—50 %. Такое же явление наблюдается при сопоставлении величин Δ_o для однотипных комплексов $4d$ - и $5d$ -элементов. Для лантаноидов при прочих равных условиях величина Δ_o меньше, чем для комплексов актиноидов;

2) для комплексов металлов со степенью окисления (III) Δ_o примерно на 40—80 % больше, чем со степенью окисления (II).

3) наиболее распространенные лиганды по возрастанию Δ_o могут быть расположены в так называемый спектроскопический ряд:



Параметр расщепления кристаллическим полем для тетраэдрических комплексов (Δ_t) составляет примерно 40—50 % величины Δ_o для аналогичных октаэдрических комплексов. Это значение очень близко к теоретическому, полученному на основании чисто электростатической ТКП ($\Delta_t = 4/9 \Delta_o$).

Поля, создаваемые лигандами, делятся на сильные и слабые. Однако такое разделение не является достаточно строгим. Поскольку энергия спаривания электронов равна 20000 см^{-1} , принято считать, что все лиганды, для которых $\Delta_o > 20000 \text{ см}^{-1}$, создают сильное поле остальные — слабое.

Если центральный атом имеет несколько d -электронов, необходимо учитывать не только взаимодействие d -электронов с электростатическим полем, созданным лигандами, но и отталкивание d -электронов друг от друга. Вследствие межэлектронного отталкивания в многоэлектронных системах может появиться несколько энергетических уровней, отвечающих одному терму (табл. 32).

Расстояние между термами можно определить расчетным путем. Поско-

Таблица 32. Число компонент, возникающих при расщеплении термов в полях различной симметрии

Терм	Симметрия		
	O_h	T_d	D_{4h}
S	1	1	1
P	1	1	2
D	2	2	4
F	3	3	5
G	4	4	7

льку такой расчет довольно сложен, можно воспользоваться уже готовыми результатами, приведенными в таблицах Танабе и Сугано [72]. В качестве примера на рис. 64 показано расщепление основного терма и относительные энергии, выраженные в $10D_q$, для d^n -конфигураций в слабом октаэдрическом поле.

Теория кристаллического поля была с успехом использована для объяснения окраски комплексов. Как видно из рис. 64, в октаэдрических комплексах $3d^1$ -элементов возможен только один переход электрона, который описывается как $T_{2g} \rightarrow E_g$. Следовательно, в ЭСП комплекса, например

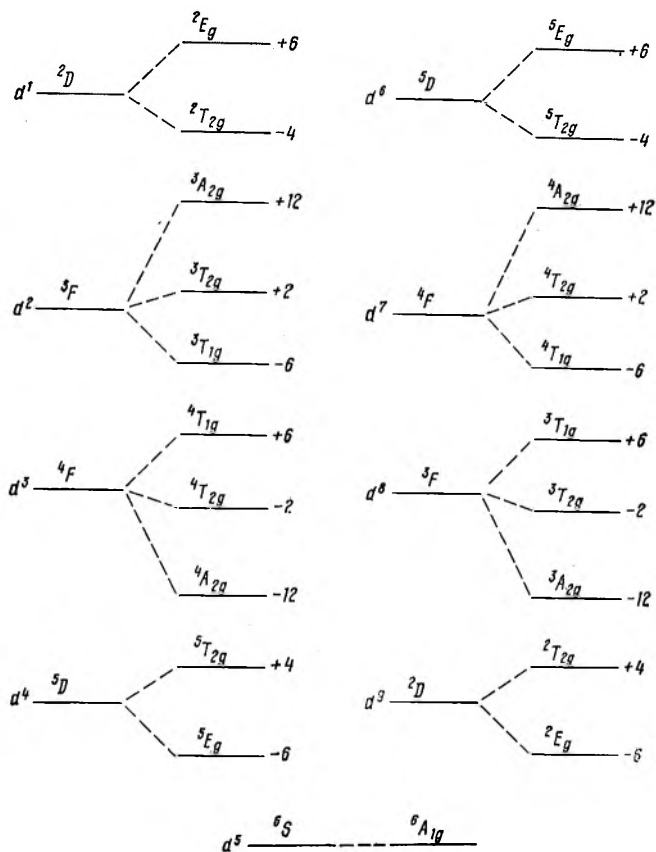


Рис. 64. Расщепление основных термов и относительные энергии уровней (D_q) для d^n -конфигураций в слабом октаэдрическом поле.

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, должна наблюдаться одна полоса, соответствующая указанному переходу. Эта полоса, отвечающая величине Δ_o , в ЭСП $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ наблюдается при 20000 см^{-1} . Поскольку величина Δ_o , как указывалось выше, зависит от силы поля, создаваемого лигандами, окраска комплексов Ti(III) будет изменяться при замене воды на другой лиганд.

При переходе к комплексам металлов, содержащих больше чем один d -электрон, при понижении симметрии комплекса ЭСП сильно усложняется.

В качестве простейшей многоэлектронной системы рассмотрим электронную конфигурацию d^2 . По данным табл. 31, из набора термов, характерных для конфигурации d^2 , наиболее важными являются два триплетных терма — 3F и 3P . Первый из них — основной, второй имеет ту же мультиплетность (три), что и основной. Напомним, что соответствующие спектральные переходы между термами одинаковой мультиплетности наиболее интенсивны (разрешены по мультиплетности). Расщепление термов для конфигурации d^2 изображено на рис. 65 и 66. Рассмотрим в качестве примера октаэдрический комплекс $[\text{VCl}_6]^{3-}$. Как следует из рисунков, в спектре $[\text{VCl}_6]^{3-}$ должны наблюдаться три полосы, отвечающие переходам: $^3T_{2g} \leftarrow ^3T_{1g}(F) (8D_q)$, $^3A_{2g} \leftarrow ^3T_{1g}(F) (18D_q)$, $^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3T_{1g}(F) (15B' + 6D_q)$, где B и B' — параметры Рака, характеризующие межэлектронное отталкивание, в газообразном ионе и комплексе соответственно.

Экспериментально удается обнаружить лишь два перехода: $^3T_{2g} \leftarrow ^3T_{1g}(F)$ и $^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3T_{1g}(F)$, лежащие при 11000 и 18000 см^{-1} соответственно. По энергии этих двух переходов можно вычислить параметры кристаллического поля:

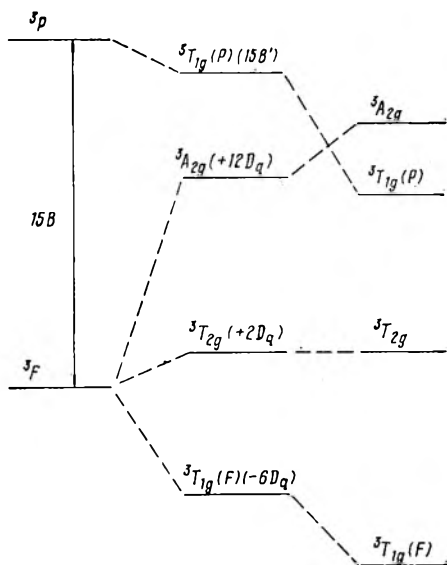


Рис. 65. Расщепление триплетных термов d^2 -иона в слабом и сильном октаэдрических полях.

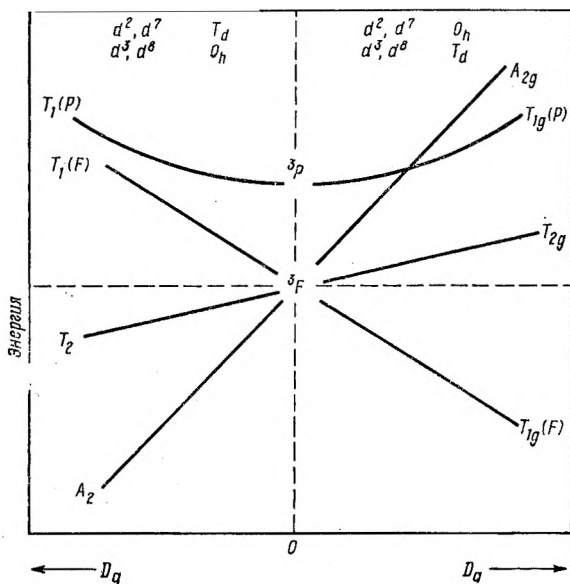


Рис. 66. Диаграмма Орбеля для комплексов d^2 -, d^3 -, d^7 -, d^8 -центральных ионов.

$$10D_q = \frac{11000 \cdot 10}{8} = 13800 \text{ см}^{-1};$$

$$B' = \frac{18000 - 0,6 \cdot 13800}{15} = 650 \text{ см}^{-1}.$$

Значения $10D_q$ и B' , однако, нуждаются в некотором уточнении. Дело в том, что термы ${}^3T_{1g}(F)$ и ${}^3T_{1g}(P)$ имеют одинаковую симметрию и поэтому взаимно отталкиваются. Энергия перехода ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ на самом деле равна $15B' + 6D_q + 2E_k$ (E_k — половина энергии отталкивания между термами), а энергия перехода ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ равна $8D_q + E_k$. Учитывая энергию отталкивания между термами ($E_k = 1400 \text{ см}^{-1}$), можно уточнить значения спектральных параметров:

$$10D_q = \frac{(11000 - 1400) \cdot 10}{8} = 12000 \text{ см}^{-1};$$

$$B' = \frac{18000 - (1400 \cdot 2) - (0,6 \cdot 12000)}{15} = 530 \text{ см}^{-1}$$

(для газообразного иона V(III)) $B = 850 \text{ см}^{-1}$).

Поскольку найденная величина Δ_0 значительно меньше 20000 см^{-1} , можно сделать вывод о том, что в октаэдрическом

комплексе $[\text{VCl}_6]^{3-}$ хлоридные лиганды создают слабое поле. Теперь можно оценить и положение третьей полосы (${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F) = 18D_q + E_K$):

$$1,8 \cdot 12000 + 1400 = 23000 \text{ см}^{-1}.$$

Следовательно, данная полоса должна наблюдаться при 23000 см^{-1} . В этой же области спектра часто присутствуют полосы других спектральных переходов, кроме того, переход в состояние ${}^3A_{2g}$ маловероятен, а значит, должен иметь малую интенсивность, поэтому и не наблюдается.

При комплексообразовании параметр B уменьшается, что свидетельствует об уменьшении межэлектронного отталкивания в комплексном ионе по сравнению с таковым в свободном ионе металла. При образовании химических связей электронные облака «расширяются» вследствие перехода части электронной плотности с центрального иона на лиганды. Отношение $B'/B = \beta$ называют «нефелауксетическим отношением», оно всегда меньше единицы. Чем меньше величина β , тем больше степень ковалентности связи металл — лиганд.

Приближение сильного поля предполагает, что сила кристаллического поля весьма значительна и превосходит по величине силы межэлектронного отталкивания, в связи с чем происходит несколько иное расположение компонент расщепленных в кристаллическом поле термов 3F и 3P (см. рис. 65). В качестве примера рассмотрим комплексный ион $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$ с наблюдаемыми спектральными полосами: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ ($22\,200 \text{ см}^{-1}$) и ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ ($28\,600 \text{ см}^{-1}$). Как указывалось выше, переход в состояние ${}^3A_{2g}$ маловероятен. Первая полоса в спектре $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($22\,200 \text{ см}^{-1}$) должна быть равной по энергии $10D_q$ (в приближении сильного поля с учетом межэлектронного отталкивания). Действительно, параметр $10D_q$ в этом случае больше ($23\,800 \text{ см}^{-1}$). Разница между этими величинами отражает отклонение от «чистого» случая сильного поля. Оценка энергии уровней 3F и 3P в приближении сильного поля может быть сделана путем довольно сложных расчетов или же с использованием уже проведенных [72].

Таким образом, из ЭСП комплексов можно получить важную характеристику комплекса: параметр расщепления кристаллическим полем ($10D_q$) и параметр нефелауксетичности (β). Однако во многих случаях спектральные данные нельзя использовать непосредственно для определения D_q и β из-за осложнений, обусловленных спин-орбитальным взаимодействием. Поэтому точные значения D_q и β без поправок

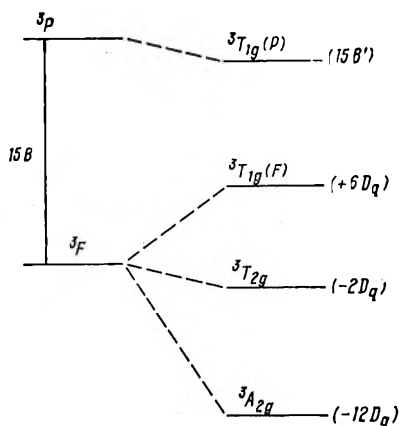


Рис. 67. Расщепление триплетных термов d^8 -иона в слабом октаэдрическом поле.

на спин-орбитальное взаимодействие могут быть найдены только для ионов, у которых основным состоянием является A или E . В качестве примера рассмотрим вычисление параметров Δ_o и β для октаэдрических комплексов никеля (II), например $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ [72]. В электронном спектре поглощения этого комплекса наблюдается три полосы: при 7728 (${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$), 12970 (${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$) и 24038 см^{-1} (${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$). Для Ni (II) энергии состояний в октаэдрическом поле по сравнению с энергиями в сферическом поле передаются следующими уравнениями:

$$E = -2D_q \text{ (для } {}^3T_{2g}\text{);} \quad (252)$$

$$E = -12 D_q \text{ (для } {}^3A_{2g}\text{);} \quad (253)$$

$$[6D_q p - 16 (D_q)^2] + [-6D_q - p] E + E^2 = 0 \quad (254)$$

(для ${}^3T_{1g}(F)$ и ${}^3T_{1g}(P)$).

Значение Δ_o находят непосредственно из перехода с наименьшей энергией ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, который наблюдается при 7728 см^{-1} . Для вычисления энергии состояния 3P определяют p по уравнению (254). Для Ni (II) величина p составляет 15B (где B — параметр Рака), разность энергий 3F и 3P равна 15B. Для комплекса эту же величину принимают равной 15 B' . Для применения уравнения (254) нужно использовать значение энергии состояния ${}^3T_{1g}(P)$, которое равно сумме энергий перехода в ${}^3T_{1g}(P)$ (24038 см^{-1}) и энергии уровня ${}^3A_{2g}$ (рис. 67), т. е.

$$E_{\text{перехода}} (24038 \text{ см}^{-1}) = E_{\text{уровня } {}^3T_{1g}(P)} - E_{\text{уровня } {}^3A_{2g}};$$

$$E_{\text{уровня } {}^3T_{1g}(P)} = E_{\text{перехода}} + E_{\text{уровня } {}^3A_{2g}}.$$

Комбинируя последнее уравнение с уравнением (253), найдем:

$$E_{{}^3T_{1g}} = 24038 - 12D_q = 14762 \text{ см}^{-1}.$$

Подставляя $E = 14762 \text{ см}^{-1}$ и $D_q = 773 \text{ см}^{-1}$ в уравнение (254), получим:

$$p = 13818 \text{ см}^{-1} = 15 B'.$$

Значение $E(^3P)$ для газообразного никеля (II) равно $15 B = 15840 \text{ см}^{-1}$. Следовательно:

$$\beta = \frac{15 B'}{15 B} = \frac{13818}{15840} = 0,873.$$

Для вычисления энергий состояний $^3T_{1g}(F)$ и $^3T_{1g}(P)$ нужно $p = 13818 \text{ см}^{-1}$ и $D_q = 773 \text{ см}^{-1}$ подставить в уравнение (254) и решить это уравнение относительно E . При этом получим два корня: $E = 14762 \text{ см}^{-1}$ и $E = 3694 \text{ см}^{-1}$. Поскольку возможные переходы $^3T_{1g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}$ или $^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}$, полосы поглощения должны соответствовать разностям:

$$E[^3T_{1g}(F)] - E[^3A_{2g}] \text{ и } E[^3T_{1g}(P)] - E[^3A_{2g}],$$

или

$$[^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)] = 3694 - [-12 \cdot 773] = 12970 \text{ см}^{-1}$$

и

$$[^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)] = 14762 - [-12 \cdot 773] = 24038 \text{ см}^{-1}.$$

Совпадение вычисленных и экспериментальных значений для полосы при 12970 см^{-1} подтверждает правильность приведенных выше значений β и D_q .

Никель (II), марганец (II) (с лигандами слабого поля), кобальт (III) (с лигандами сильного поля) и хром (III) образуют множество октаэдрических комплексов, по спектрам которых можно вычислить точные значения D_q и β без существенных осложнений, обусловленных спин-орбитальным взаимодействием. Для титана (III) влияние этого осложняющего эффекта также невелико. В тетраэдрических комплексах спин-орбитальное взаимодействие вносит существенный вклад в энергию наблюдаемых полос. В качестве примера оценки величин Δ_t и β для тетраэдрических комплексов рассмотрим ЭСП комплекса $[\text{CoTMG}_4]^{2-}$, где TMG — тетраметилгуанидин [72].

Пример. Определение величин Δ_t и β для комплекса $[\text{CoTMG}_4]^{2-}$. Как следует из рис. 66, в ЭСП тетраэдрических комплексов кобальта (II) должны наблюдаться три полосы, отвечающие переходам $^4T_2 \leftarrow ^4A_2$; $^4T_1(F) \leftarrow ^4A_2$; $^4T_1(P) \leftarrow ^4A_2$. Обозначим эти полосы соответственно ν_1 , ν_2 и ν_3 . Для вычисления Δ_t и β используют следующие соотношения:

$$\nu_1 = \Delta_t; \quad (255)$$

$$\nu_2 = 1,5\Delta_t + 7,5 B' - Q; \quad (256)$$

$$\nu_3 = 1,5\Delta_t + 7,5 B' + Q; \quad (257)$$

$$Q = 1/2 [(0,6\Delta_t - 15B')^2 + 0,64\Delta_t^2]^{1/2}. \quad (258)$$

Полоса ν_3 представляет собой дублет с максимумами при 18867 см^{-1} и 16949 см^{-1} . Полоса ν_2 лежит в ближней ИК-области и проявляется в виде триплета при $8306, 7576$ и 6494 см^{-1} . Степени расщепления состояний ${}^4T_1(F)$ за счет спин-орбитального взаимодействия таковы: $9/4\lambda$, $6/4\lambda$, $15/4\lambda$. Значение энергии перехода ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2$ получают путем усреднения трех линий полосы ν_2 с использованием приведенных выше массовых коэффициентов: $(9/4) \cdot 6494 = 14612$, $(6/4) \cdot 7576 = 11364$, $(15/4) \cdot 8306 = 31148$. Общее значение — $30/4 = 57124$. Таким образом, средняя энергия ν_2 составляет $57124 : (30/4) = 7617 \text{ см}^{-1}$. Энергию перехода ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$ (т. е. ν_3) получают путем усреднения двух линий. Она равна — 17908 см^{-1} . Для получения Δ_t и β решают ряд уравнений (255) — (258). Сложив уравнения (256) и (257), получим:

$$\Delta_t = \frac{\nu_2 + \nu_3 - 15B'}{3}, \quad (259)$$

а подставив ν_2 и ν_3 для $(\text{CoTMG}_4)^{2-}$, будем иметь:

$$\Delta_t = 5 \cdot (1702 \text{ см}^{-1} - B'). \quad (260)$$

Вычитая уравнение (256) из уравнения (257), получим:

$$Q = 1/2 (\nu_3 - \nu_2) = 5146 \text{ см}^{-1}.$$

Возводя обе части уравнения (258) в квадрат и делая перестановку, запишем:

$$4Q^2 = \Delta_t^2 - 18B'\Delta_t + 225(B')^2. \quad (261)$$

Подстановка $Q = 5146 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta_t = 5 \cdot (1702 \text{ см}^{-1} - B')$ в уравнение (261) приводит к уравнению, которое можно решить относительно B' . Один корень равен 821 см^{-1} , другой — отрицателен. Если положительный корень подставить в $\Delta_t = 5 \cdot (1702 \text{ см}^{-1} - B')$, получим величину $\Delta_t = 4405 \text{ см}^{-1}$; β рассчитывают по уравнению: $\beta = B'/B$ (для газообразного кобальта (II) $B = 1022 \text{ см}^{-1}$).

Задача 1. Приготовить водные $0,1 \text{ M}$ растворы нитратов кобальта (II), никеля (II). Записать ЭСП этих растворов, произвести отнесение полос поглощения. Какова конфигурация центрального атома в образовавшихся аквакомплексах? Рассчитать параметры кристаллического поля рассматриваемых аквакомплексов.

Задача 2. При добавлении к водным растворам нитрата никеля избытка аммиака образуется комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Изучить ЭСП растворов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, определить параметры кристаллического поля комплекса.

Задача 3. Приготовить $0,05 \text{ M}$ растворы нитрата никеля в свежечищенных ДМСО, ДМФА, ДМАА, ацетоне, ацетонитриле. Для

удаления воды, вносимой кристаллогидратом соли никеля, полученные растворы выдержать над молекулярными ситами в течение суток. Записать электронные спектры поглощения полученных растворов. Определить конфигурацию центрального атома в каждом из растворов. Рассчитать параметры кристаллического поля. Определить место указанных растворителей в спектрохимическом ряду.

Задача 4. Приготовить водно-ацетоновые (объемное соотношение растворителей 1 : 2) растворы, содержащие нитрат кобальта и КХ (где Х — Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-) в соотношении 1 : 6. Исходная концентрация соли кобальта — 10^{-2} — 10^{-3} М. На основании изучения электронных спектров поглощения определить конфигурацию иона кобальта (II) в образующихся комплексах и рассчитать параметры кристаллического поля. Как меняется степень ковалентности связи в ряду Cl^- — Br^- — I^- ? Какое место в этом ряду занимает группа SCN^- ?

Задача 5. Приготовить спиртовой раствор $\text{K}_3[\text{V}(\text{NCS})_6]$ (синтез соединения описан в п. 2.4.5). По данным ЭСП определить параметры кристаллического поля. Сравнить полученные результаты с описанными выше для $[\text{VCl}_6]^{3-}$ и $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$. В каком из комплексов — $[\text{VCl}_6]^{3-}$ или $[\text{V}(\text{NCS})_6]^{3-}$ — доля ковалентности связи ванадий — лиганд больше?

Задача 6. Синтезировать *транс*- и *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ (см. п. 2.4.1). Объяснить наблюдаемые различия в ЭСП этих соединений. Можно ли использовать ЭСП для доказательства *транс*- и *цис*-строения комплексов?

Задача 7. Синтезировать $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (см. п. 2.4.1) и изучить спектры поглощения. Чем объясняются различия, наблюдаемые в спектрах этих соединений?

4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Инфракрасное излучение характеризуется малой энергией, поэтому его взаимодействие с веществом вызывает изменение колебаний отдельных атомов и вращения молекул. Таким образом, инфракрасные спектры (ИК-спектры) возникают в результате переходов между двумя колебательными уровнями молекулы, находящейся в основном состоянии. В ИК-спектрах в принципе должна наблюдаться тонкая вращательная структура. Однако в многоатомных молекулах такая структура не наблюдается вследствие сравнительно близкого размещения вращательных уровней.

Обычно (чаще всего в области 400—4000 см^{-1}) регистрируют ИК-спектры поглощения, а не излучения. Это вызвано тем, что при обычных температурах большинство молекул находится в основном колебательном состоянии и непосредственно колебательные переходы молекул легче всего наблюдать в спектрах поглощения.

Для графического изображения спектров по вертикали откладывают поглощение (или пропускание), по горизонтали — волновое число (рис. 68). Как видно из рисунка,

ИК-спектры поглощения характеризуются рядом полос поглощения, положение которых определяется прежде всего природой исследуемого вещества.

В настоящее время метод ИК-спектроскопии широко используется для изучения координационных соединений [72, 73]. Причем для изучения ИК-спектров используют, как правило, вещества в твердом состоянии, реже растворы (обычно неводные). Для снятия ИК-спектров веществ в твердом состоянии их спрессовывают с галогенидами щелочных металлов (чаще всего KBr) в виде таблеток либо готовят их суспензии в вазелиновом или фторированном масле, гексахлорбутadiене. Суспензию готовят, тщательно растирая исследуемое вещество в масле до образования пасты. Пасту в виде тонкого слоя помещают между пластинками из KBr, LiF или другого материала, а затем снимают ИК-спектр. Для изготовления таблетки исследуемое вещество тщательно растирают в агатовой ступке с KBr, а затем прессуют до образования прозрачного диска. Рекомендуется записывать ИК-спектры одного и того же координационного соединения в виде суспензии и в твердом состоянии. Такой прием позволяет убедиться в отсутствии заметного взаимодействия исследуемого вещества с KBr. Если удастся подобрать растворитель, практически не взаимодействующий с растворенным веществом, необходимо изучить ИК-спектры полученного раствора и чистого растворителя. Это позволит проследить влияние кристаллического состояния вещества на характер его ИК-спектра.

Многоатомные молекулы совершают сложные колебательные движения, которые можно разложить на сравнительно небольшое число так называемых *нормальных колебаний*. Нормальные колебания определяются как независимые периодические движения ядер в молекуле, совершающиеся по закону гармонического осциллятора, при которых все ядра одновременно проходят через положения равновесия. При этих колебаниях центр масс в молекуле не смещается. Число нормальных колебаний молекулы соответствует числу внутренних степеней свободы: $3N - 6$ (для нелинейной) или $3N - 5$ (для линейной молекул) (N — число атомов в молекуле).

Согласно этому правилу, нелинейная молекула, например H_2O , должна иметь три ($3 \times 3 - 6$) типа нормальных колебаний: два валентных, при которых периодически изменяется длина связи между атомами ν (ОН), и одно деформационное, при котором изменяется угол между связями δ (H_2O) (рис. 69). В ИК-спектре H_2O эти колебания наблюдаются

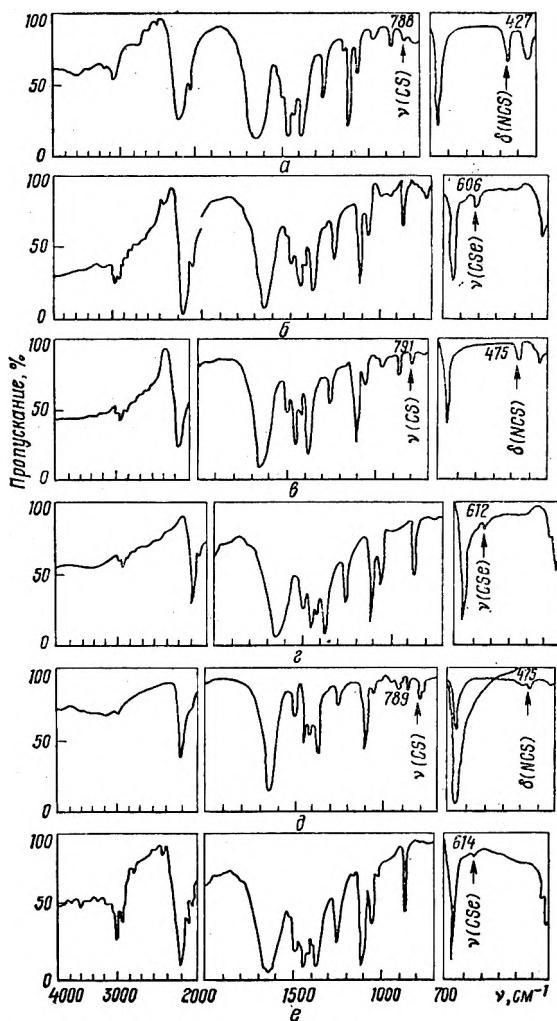


Рис. 68. ИК-спектры поглощения в вазелиновом (400—2000 см⁻¹) и фоторированном (2000—4000 см⁻¹) маслах:

а — Mn (ДМФА)₄ (NCS)₂; б — Mn (ДМФА)₄ (NCSe)₂; в — Co (ДМФА)₄ (NCS)₂; г — Co (ДМФА)₄ (NCSe)₂; д — Ni (ДМФА)₄ (NCS)₂; е — Ni (ДМФА)₄ (NCSe)₂.

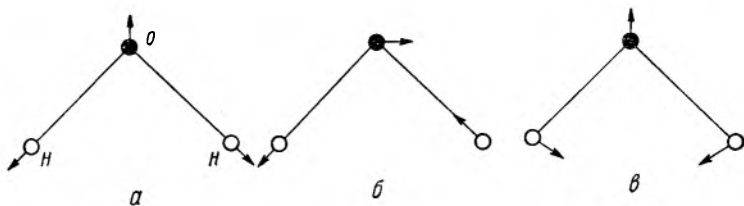


Рис. 69. Колебания нелинейной молекулы H_2O :
 $a - \nu_s(\text{OH})$; $b - \nu_{as}(\text{OH})$; $c - \delta_s(\text{HOH})$.

при 3652 и 3756 см^{-1} [$\nu(\text{OH})$], 1515 см^{-1} [$\delta(\text{H}_2\text{O})$]. При колебаниях с частотами 3652 и 1515 см^{-1} в молекуле совершаются симметричные изменения (рис. 69). Поэтому такие колебания называют *симметричными* и обозначают ν_s , δ_s . Колебания при 3756 см^{-1} совершаются асимметрично, поэтому их называют *асимметричными* и обозначают ν_{as} .

В спектрах многих соединений часто проявляются обертоны (2δ , 2ν , 3δ и т. д.) и составные частоты ($\nu + \delta$, $\nu_s + \nu_{as}$ и т. п.), интенсивность которых небольшая. Следует также отметить, что в молекулах, как правило, происходит взаимодействие групповых колебаний. Таким образом, разделить частоты вообще на «чистые» валентные, деформационные и т. п. колебания практически невозможно.

Взаимодействие колебаний можно проследить при изучении ИК-спектра CO_2 , при котором наблюдается так называемый *резонанс Ферми*. В ИК-спектре CO_2 частота первого обертона равна $667 \cdot 2 = 1334 \text{ см}^{-1}$ и близка к частоте валентного колебания $\nu(\text{CO}) = 1337 \text{ см}^{-1}$. Это приводит к сильному взаимодействию этих колебаний, в результате чего в ИК-спектре обнаруживается две полосы: при 1388 и 1286 см^{-1} .

В ряде случаев, несмотря на взаимодействие колебаний, при одних частотах больше деформируется одна связь, при других — другая. Это дает определенную возможность производить отнесение полос поглощения. Так, например, расчеты показывают, что при валентных колебаниях иона NCS^- деформируются обе связи — CN и CS ; однако при колебаниях с большей частотой (около 2060 см^{-1}) деформируется преимущественно связь CN , а при колебаниях с низкой частотой (около 750 см^{-1}) — связь CS . Поэтому первую частоту обозначают как $\nu(\text{CN})$, а вторую — $\nu(\text{CS})$.

При качественном отнесении полос поглощения в ИК-спектрах соединений (в том числе координационных) широкое распространение получила в настоящее время концеп-

ция групповых колебаний (характеристических частот). Идея ее заключается в том, что в спектре сложной молекулы наблюдаемые полосы можно приписывать различным функциональным группам. Этот подход возник из экспериментально установленного факта, что многие функциональные группы поглощают в узкой области спектра независимо от строения молекулы, в которую эти группы входят. Приведем примеры.

1. Валентные колебания ν (ОН) наблюдаются в области $\sim 3650 - 3750 \text{ см}^{-1}$. При образовании водородных связей полоса поглощения уширяется и появляется вблизи $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$. Валентные колебания N—H обнаруживаются в области $3300 - 3400 \text{ см}^{-1}$ и часто перекрываются полосами ОН-групп, которые образуют водородные связи, однако полосы ν (NH) значительно уже.

2. В области $2500 - 2000 \text{ см}^{-1}$ обнаруживаются полосы валентных колебаний молекул с тройной связью. Так, в ИК-спектре KCN и NaCN ν (CN) обнаруживается при 2080 см^{-1} , а в спектре KNCN — при 2165 см^{-1} .

3. В области $2000 - 1500 \text{ см}^{-1}$ обычно лежат полосы молекул с двойными связями, а также деформационные колебания групп δ (H_2O), δ (NH_2) и т. п.

Метод ИК-спектроскопии оказался весьма полезным при изучении способа координации лигандов, в особенности когда лиганд содержит несколько потенциальных донорных атомов, которые могут образовывать связи с центральным атомом. Рассматриваемый метод с успехом может быть использован при исследовании *цис*- и *транс*-изомеров. Как указывалось выше, *транс*-соединения имеют центр симметрии, поэтому колебания, симметричные относительно центра симметрии, неактивны в ИК-спектре. Другими словами, ИК-спектр *транс*-изомера должен характеризоваться единым набором частот лиганда, как это наблюдается в ИК-спектрах 1:1-комплексов. Для *цис*-формы в спектре поглощения активны и симметричные и асимметричные колебания. Значит, следует ожидать, что *цис*-изомеры будут иметь ИК-спектры с большим количеством полос, чем *транс*-изомеры. Экспериментальные данные в целом согласуются с этим предположением. Например, в спектре *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ полоса ν (CN) лежит при 2123 см^{-1} , тогда как в спектре *цис*-изомера она расщеплена на две компоненты — при 2123 и 2163 см^{-1} . Как видно из рис. 70, ИК-спектр *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cl}_2]$ в области $1570 - 1750 \text{ см}^{-1}$ значительно сложнее, чем ИК-спектр *транс*-изомера.

Поскольку на вид ИК-спектров оказывает влияние также агрегатное состояние вещества, для идентификации *цис*-

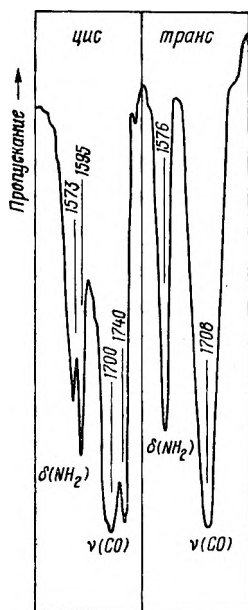


Рис. 70. Спектры поглощения изомеров $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{Cl}_2]$.

и *транс*-изомеров методом ИК-спектроскопии необходимо изучать спектры как твердых веществ, так и их растворов.

Метод ИК-спектроскопии оказался весьма надежным для исследования способа координации амполидентатных лигандов. Рассмотрим это на некоторых примерах.

Пример 1. Цианиды. В ИК-спектре двухатомного цианид-иона наблюдается одна полоса поглощения около 2080 см^{-1} . Рассматриваемые CN-группы могут образовывать мостиковые связи $\text{M}-\text{CN}-\text{M}$ или же координироваться посредством атома углерода. Способ координации этих групп оказывает существенное влияние на ИК-спектры цианидных соединений.

В ИК-спектрах цианидных соединений в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ наблюдается три полосы поглощения. Полосы преимущественно валентных колебаний CN лежат в области $2100-2250\text{ см}^{-1}$. Полосы в области $400-600\text{ см}^{-1}$ относятся к $\nu(\text{MC})$ и $\delta(\text{MCN})$. Как правило,

Таблица 33. Колебательные частоты, обнаруженные в ИК-спектрах цианидных соединений, см^{-1}

Соединение	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{MC})$	$\delta(\text{MCN})$	Способ координации CN-групп
KCN	2080	—	—	CN-ион
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$	2130	506	411	$\text{Pt}-\text{CN}$
$\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2172	478	427	$\text{Pt}-\text{CN}-\text{Mg}$
$\text{K}_3[\text{V}(\text{CN})_6]$	2105 2087 2062	367, 340	478	$\text{V}-\text{CN}$
$\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	2060	386	526	$\text{Mn}-\text{CN}$
$\text{HgPy}_2(\text{CN})_2$	2205 2195 2185	—	—	$\text{Hg}-\text{CN}-\text{Hg}$

эти полосы расщеплены на несколько компонент. В зависимости от способа координации CN-групп положение рассматриваемых полос заметно меняется (табл. 33). Например, в ИК-спектрах соединений, содержащих мостиковые CN-группы, в области $2060\text{—}2200\text{ см}^{-1}$ появляется высокочастотная компонента $\nu(\text{CN})$ около $2130\text{—}2200\text{ см}^{-1}$ или наблюдается смещение полосы $\nu(\text{CN})$ в эту же область (табл. 33).

Следовательно, изучение ИК-спектров рассматриваемого класса соединений дает возможность определить способ координации CN-групп.

Пример 2. Роданиды. Квантово-механические расчеты показывают, что отрицательный заряд в SCN-группе сосредоточен на атомах азота и серы. Следовательно, SCN-группы должны образовывать с центральными атомами связи как через азот, серу, так и через оба эти атома одновременно. Указанные способы координации SCN-групп обнаружены экспериментально, в том числе и методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах роданидных соединений в области $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ наблюдается три составных частоты: две частоты валентных колебаний — $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$ — и одна частота (дважды вырожденная) деформационных колебаний — $\delta(\text{SCN})$. Полосы $\nu(\text{CN})$ в спектрах роданидов достаточно узкие и интенсивные, полосы $\nu(\text{CS})$ характеризуются незначительной интенсивностью. Деформационные колебания имеют среднюю интенсивность (см. рис. 68). Расчетным способом и экспериментально установлено, что характер связи SCN-

Таблица 34. Основные колебательные частоты SCN-групп, см^{-1}

Соединение	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\delta(\text{SCN})$	Способ координации SCN-групп
KSCN	2049	747	484 471	SCN-ион
[Th(NCS) ₄ (H ₂ O) ₄]	~2070	784, 800	480	Th—NCS
Cs ₃ [UO ₂ (NCS) ₅]	2057 2086	814	471 484	U—NCS
K ₂ [Pt(SCN) ₆]	2130	699 688	—	Pt—SCN
Co[Hg(SCN) ₄]	2142 2130	790	—	Co—NCS—Hg

групп с центральным атомом существенно влияет на положение полос ν (CN), ν (CS) и δ (SCN). Особенно «чувствительными» к способу координации SCN-групп оказались полосы ν (CN) и ν (CS) (табл. 34).

В ИК-спектрах изороданидов ($M - NCS$) полосы ν (CS) повышены, а у роданидов ($M - SCN$) — понижены по сравнению с таковыми SCN-иона (табл. 34). В ИК-спектрах соединений с мостиковыми SCN-группами ($M - SCN - M$) полосы ν (CS) могут быть повышены или понижены по сравнению с ν (CS) роданид-иона. Несмотря на это мостиковые SCN-группы легко идентифицировать, поскольку в ИК-спектрах соединений с такими группами наблюдается значительное повышение полосы ν (CN). Имеющийся обширный экспериментальный материал по ИК-спектрам роданидных соединений позволяет надежно устанавливать способ координации SCN-групп. Для облегчения этой задачи в табл. 35 приведены частотные интервалы для различно координированных SCN-групп.

Таблица 35. Приблизительные частотные интервалы SCN-групп, см^{-1}

Тип связи	ν (CN)	ν (CS)
SCN ⁻	~ 2050—2060	~ 750
$M-NCS$	> 2050	~ 800
$M-SCN$	> 2050	~ 700
$M-SCN-M$	~ 2130—2180	~ 700—800

Пример 3. Н и т р и т ы. Координированные NO_2 -группы образуют с центральным ионом связи через азот ($M - \text{NO}_2$) или через один из атомов кислорода ($M - \text{ONO}$), образуя иногда изомеры связи, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$.

В ИК-спектре NaNO_2 полосы преимущественно валентных колебаний связей NO наблюдаются при 1328 и 1261 см^{-1} . В ИК-спектре $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ эти полосы проявляются при 1428 и 1310 см^{-1} , а в спектре $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ — при 1468 и 1065 см^{-1} . Из приведенных данных видно, что метод ИК-спектроскопии можно использовать для установления способа координации NO_2 -групп.

Пример 4. Аммиакаты. Среди координационных соединений амминного типа наиболее изучены аммиакаты. В ИК-спектре газообразного аммиака обнаружены полосы при 3336, 3338 (ν_1), 932, 968 (ν_2), 3414 (ν_3), 1628 (ν_4) см^{-1} . Полосы ν_1 и ν_2 расщеплены на две вследствие так называемого инверсионного удвоения, характерного для пирамидальных молекул XY_3 . Полосы валентных колебаний координированных NH_3 -групп лежат ниже, чем полосы «свободных» лигандов (табл. 36).

Таблица 36. Колебательные частоты амминных комплексов, см^{-1}

Соединение	$\nu(\text{NH}_3)$	$\delta_d(\text{NH}_3)$	$\delta_s(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{M}-\text{N})$
NH_3	3414 3336	1628	950	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	3130	1605	1160	318
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$	3290	1600	1242	410
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	3270	1596	1245	420

Задача 1. В областях 400—600 и 2000—3200 см^{-1} записать ИК-спектры поглощения соединений $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Определить способ координации CN-групп.

Задача 2. На основании изучения ИК-спектров поглощения определить способ координации SCN-групп в соединениях $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, $\text{K}_4[\text{Pb}(\text{SCN})_6]$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Bi}(\text{SCN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ (синтез соединений см. п. 2.4).

Задача 3. В области 400—4000 см^{-1} снять ИК-спектры соединений *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, *транс*- $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ (синтез соединений описан в п. 2.4). Каков способ координации NO_2 -групп в указанных соединениях? Сделать отнесение полос, относящихся к колебаниям NH_3 -групп. Каково влияние координированных NO_2 -групп на положение полос NH_3 ?

Задача 4. Прочность комплексов $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$ убывает в ряду $\text{Co(III)} > \text{Cr(III)} > \text{Ni(II)}$. На основании изучения ИК-спектров соединений $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (синтез соединений см. выше) установить, как изменяется прочность связи $\text{N}-\text{H}$ в ряду $\text{Co(III)} - \text{Cr(III)} - \text{Ni(II)}$.

Задача 5. Изучить ИК-спектры *транс*- и *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$. Каковы изменения наблюдаются в спектре в зависимости от строения комплекса? Какие полосы можно использовать для идентификации *цис*- и *транс*-изомеров?

4.3. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Применение явления электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), открытого Е. К. Завойским в 1944 г., для изучения координационных соединений началось сравнительно недавно. В последнее десятилетие метод ЭПР признан одним из важнейших методов исследования координационных соединений в растворах, в кристаллическом состоянии, на поверхности дисперсных носителей и в биологических объектах. Он позволяет определять природу и степень окисления центрального атома, изучать симметрию координационного полиэдра, идентифицировать координирующиеся атомы, а также орбитали, занимаемые неспаренными электронами. Особенно важно применение метода ЭПР при исследовании термодинамики и кинетики реакций комплексообразования ионов переходных металлов в неустойчивых степенях окисления, реакций в разбавленных системах (благодаря высокой чувствительности ЭПР), а также для установления геометрического и электронного строения комплексных соединений в системах, если прямое определение структуры комплекса (рентгеноструктурный анализ) невозможно. Сопоставление результатов исследования геометрического и электронного строения координационных соединений, полученных методами ЭПР и ЭСП, позволяет более полно интерпретировать экспериментальные данные.

Метод ЭПР имеет определенные ограничения, обусловленные прежде всего кругом объектов. С его помощью можно изучать лишь парамагнитные системы, содержащие неспаренные электроны, т. е. координационные соединения, образованные парамагнитным центральным ионом, либо в случае диамагнитного комплексообразователя — парамагнитными лигандами (свободные радикалы и т. п.). Однако даже среди парамагнитных ионов спектры ЭПР удается наблюдать (в микроволновом диапазоне) лишь для ионов с нечетным числом электронов. Для некоторых ионов с дробным спином ширина линии довольно значительна и сигнал ЭПР трудно наблюдать при обычных температурах. В табл. 37 [74] приведены парамагнитные ионы, координационные соединения которых можно изучать методом ЭПР при температурах 77—298 К.

Следует отметить, что спектры ЭПР некоторых других парамагнитных ионов можно наблюдать при более низких (< 76 К) температурах, а в некоторых случаях для регистрации спектра необходимо изменить рабочую частоту прибора.

Таблица 37. Парамагнитные ионы (nd^m , nf^m), изучавшиеся методом ЭПР при 77—298 К

Электронная конфигурация	Парамагнитный ион
d^1	Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+} , Nb^{4+} , Mo^{6+} , W^{5+} , Re^{6+} , Os^{7+}
d^3	V^{2+} , Cr^{3+}
d^6	Mn^{2+} , Fe^{3+} , Mo^{1+} , Re^{3+} , V^0 , Cr^{1+}
d^7	Co^{2+} , Ni^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{3+} , Fe^{1+}
d^9	Cu^{2+} , Ag^{2+} , Au^{2+}
f^7	Gd^{3+} , Eu^{2+}

Кратко остановимся на сущности явления ЭПР, которое обусловлено магнитными свойствами электрона. Электрон имеет собственный механический момент (спин) S и соответствующий ему магнитный момент μ . В постоянном магнитном поле H магнитный момент взаимодействует с полем, причем энергия этого взаимодействия равна:

$$W = -\mu H. \quad (262)$$

Компонента магнитного спинового момента электрона μ_z вдоль направления магнитного поля H составляет:

$$\mu_z = g\beta S. \quad (263)$$

Тогда в случае «чисто спиновой» системы получим следующее выражение для уровней энергии:

$$W = g\beta HS. \quad (264)$$

Поскольку S принимает значения $\pm 1/2$, то и W имеет два значения — $\pm 1/2 g\beta H$. Эти два энергетических уровня называют *зеемановскими*. Расстояние между ними ($g\beta H$) пропорционально напряженности магнитного поля (рис. 71).

Явление электронного парамагнитного резонанса заключается в индуцировании электронных переходов из нижнего энергетического состояния в верхнее, что достигается с помощью переменного поля H_1 , перпендикулярного к постоянному магнитному полю H . Переход спина электрона из одного энергетического состояния в другое происходит при условии, что энергия $h\nu$ переменного магнитного поля

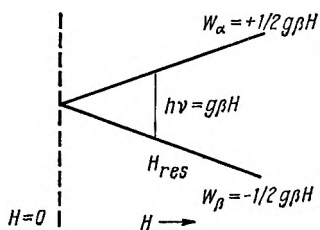


Рис. 71. Схема зеемановских энергетических уровней.

H , равна разности энергий нижнего и верхнего состояний парамагнитной частицы ΔW :

$$\Delta W = h\nu = g\beta H_{\text{res}}, \quad (265)$$

где g — фактор спектроскопического расщепления (для электрона $g = 2,0023$); β — магнетон Бора; ν — частота монохроматического излучения; H_{res} — напряженность магнитного поля в момент резонансного поглощения.

В более сложных системах (не «чисто спиновых») ΔW определяется не только величиной магнитного поля H , но и внутри- и межмолекулярными взаимодействиями. Добиться выполнения равенства $\Delta W = h\nu$ можно варьированием либо частоты ν переменного поля, либо напряженности постоянного поля H . Последнее технически более удобно и используется во всех стандартных спектрометрах ЭПР, большинство которых работает в трехсантиметровом диапазоне длин волн ($\lambda \approx 3,2$ см; $\nu \approx 9,4$ Гц). Это соответствует напряженности магнитного поля $H_{\text{res}} \approx 262 \cdot 10^3$ А/м для $g = 2$. Очень часто для детальных структурных исследований необходимо измерять спектры ЭПР на нескольких частотах. Такие измерения проводят как на более длинных (до 100 см), так и на более коротких (0,8 и 0,4 см) волнах.

Обычно удобнее регистрировать не линию поглощения, а ее производную, что чаще всего и реализуется в стандартных спектрометрах ЭПР. Современные приборы обладают достаточной чувствительностью для регистрации $(4-6) \times 10^8$ спин/(А/м).

Как указывалось выше, из спектров ЭПР можно почерпнуть важную информацию о строении вещества, тщательно анализируя параметры спектров. Этими параметрами являются g -фактор, константы сверхтонкой (СТС) и дополнительной сверхтонкой (ДСТС) структур, а также интенсивность, ширина и форма линии ЭПР.

Положение линии в магнитном поле определяется величиной g -фактора, который является мерой эффективного магнитного момента электрона. Чисто спиновое значение g -фактора равно 2,0023. Для ионов переходных металлов g -фактор сильно зависит от природы комплексообразователя. Так, в кислородном октаэдрическом окружении ион Cr^{3+} имеет $g = 1,978$, ион Mn^{2+} — $g = 2,002$, а у изоэлектронного марганцу (II) иона Fe^{3+} $g = 4,317$. Изоэлектронные Co^{2+} и Ni^{3+}

в аналогичном окружении имеют g -факторы, равные 4,278 и 2,282 соответственно. Не менее зависимы и другие параметры ЭПР спектров от природы центрального иона и его окружения. На этом и базируется применение ЭПР спектроскопии в химии координационных соединений.

Установим связь между параметрами ЭПР спектров и строением координационных соединений. Рассмотрим все типы взаимодействий, в которых участвует неспаренный электрон в парамагнитном комплексе:

$$W = W_F + V + W_{LS} + W_H + W_{NS} + W_{SS} + W_N, \quad (266)$$

где W — энергия иона в комплексе; W_F — энергия свободного иона в газообразном состоянии; V — энергия, обусловленная кристаллическим полем; W_{LS} — энергия, связанная со спин-орбитальным взаимодействием; W_H — энергия, соответствующая влиянию внешнего магнитного поля; W_{NS} — энергия взаимодействия ядерного момента со спином электрона; W_{SS} — энергия спин-спинового взаимодействия; W_N — энергия взаимодействия магнитного поля с магнитным моментом ядра.

Для математического описания всех указанных взаимодействий используют *метод спинового гамильтониана*.

Для сферически симметричной системы спиновый гамильтониан (\hat{H}) в упрощенном виде можно представить следующим образом:

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S} + a \hat{I} \hat{S} + \sum_L a^{(L)} \hat{I}^{(L)} \hat{S}, \quad (267)$$

где g — фактор; a — константа сверхтонкого взаимодействия; $a^{(L)}$ — константа дополнительного сверхтонкого взаимодействия.

Поскольку под спин-гамильтонианом подразумевают энергию частицы, то, как следует из уравнения (267), эта энергия зависит от параметров g , a , $a^{(L)}$, называемых *параметрами спинового гамильтониана* и определяемых из ЭПР спектров вещества.

Следовательно, параметры спинового гамильтониана являются характеристическими для парамагнитного комплекса. Последний член спин-гамильтониана (267) не равен нулю, если неспаренные электроны делокализованы на атомах лиганда, обладающих ядерным спином ($I^{(L)} \neq 0$).

Если в парамагнитной частице ядерные спины I и $I^{(L)}$ равны нулю, то выражение (267) принимает вид:

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}. \quad (268)$$

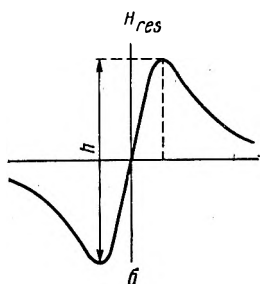
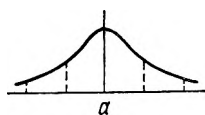
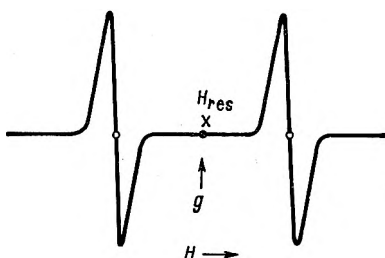


Рис. 72. Линия поглощения (а) и ее первая производная (б).

Рис. 73. Спектр ЭПР атома водорода.



Такому состоянию парамагнитной частицы сферической симметрии отвечает в спектре ЭПР одиночная линия, положение максимума которой отвечает g -фактору (рис. 72). Поскольку $h\nu = g\beta H_{\text{res}}$, при известной частоте излучения легко вычислить g -фактор:

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_{\text{res}}} \quad (269)$$

При условии, что ядерный спин парамагнитной частицы $I \neq 0$, в спектре ЭПР будет наблюдаться (с учетом правил отбора $\Delta m_s = \pm 1$ и $\Delta m_I = 0$) $2I + 1$ линий, обусловленных взаимодействием спина электрона со спином ядра. Так, в спектре ЭПР атома водорода ($S = 1/2$; $I = 1/2$) наблюдается две линии: $2 \cdot 1/2 + 1 = 2$ (рис. 73), а в спектре ацетилацетона ванадила ($S = 1/2$; $I^V = 7/2$) — восемь линий (рис. 74).

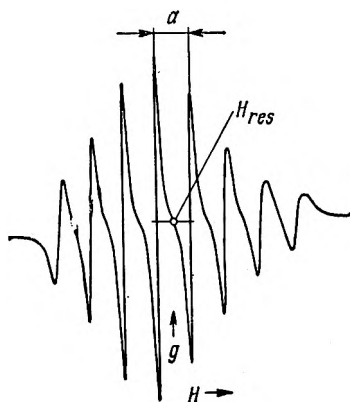


Рис. 74. Спектр ЭПР раствора $\text{VO}(\text{Acac})_2$ в CHCl_3 (298 K).

Величину g -фактора для атома водорода можно определить с хорошим приближением из напряженности поля (при известной частоте ν), соответствующей точке x (рис. 73), которая лежит в центре между компонентами спектра.

Константа сверхтонкого расщепления равна расстоянию

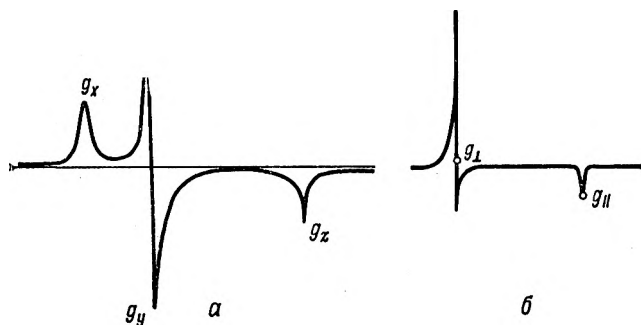


Рис. 75. Спектры ЭПР порошкообразных образцов систем с $S = 1/2$, $I = 0$:

a — ромбическая; b — аксиальная симметрия.

(в амперах на метр) между максимумами полос поглощения. Для более сложных спектров, что относится в особенности к спектрам комплексов переходных металлов, g -фактор в первом приближении равен $h\nu/\beta H_{\text{res}}$ (рис. 74), где H_{res} — напряженность магнитного поля в центре спектра [между линиями 4 и 5 для соединений $V(IV)$]. Константу сверхтонкого взаимодействия измеряют как расщепление в магнитном поле между линиями спектра.

Если парамагнитная частица имеет ромбическую симметрию, то гамильтониан (268) записывают следующим образом:

$$\hat{H} = \beta (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z). \quad (270)$$

Спектр ЭПР такой частицы представляет собой триплет, из которого находят g_x , g_y , g_z (рис. 75, a). При аксиальной симметрии комплекса, что часто встречается на практике, когда $g_x = g_y = g_{\perp}$ (g_z обозначается g_{\parallel}), выражение (270) принимает вид:

$$\hat{H} = \beta g_{\parallel} H_z S_z + \beta g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y). \quad (271)$$

В спектре ЭПР такой частицы наблюдается дублет, аналогичный изображенному на рис. 75, b .

Если спин ядра центрального атома при ромбической симметрии комплекса не равен нулю ($I \neq 0$), выражение (270) с учетом (267) преобразуется:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \beta (g_z H_z S_z + g_x H_x S_x + g_y H_y S_y) + A_z S_z I_z + A_x S_x I_x + \\ & + A_y S_y I_y + D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + E (S_x^2 - S_y^2). \end{aligned} \quad (272)$$

При аксиальной симметрии частицы, с учетом $g_x = g_y = g_{\perp}$; $g_z = g_{\parallel}$; $A_x = A_y = A_{\perp}$ и $A_z = A_{\parallel}$ получим:

$$\hat{H} = \beta g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + \\ + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)]. \quad (273)$$

В уравнениях (270) — (273) $g_x, g_y, g_z, g_{\parallel}, g_{\perp}$ — осевые компоненты эффективного g -фактора; $A_x, A_y, A_z, A_{\parallel}, A_{\perp}$ — компоненты константы сверхтонкого взаимодействия; H_z, H_x, H_y — компоненты магнитного поля вдоль координатных осей; S_x, S_y, S_z — компоненты оператора спина электрона вдоль осей магнитного поля; I_z, I_x, I_y — компоненты спина ядра; D и E учитывают аксиальное и ромбическое искажение соответственно (D и E воздействуют на системы с $S \gg 1$ и не входят в \hat{H} для парамагнитных частиц с $S = 1/2$).

Спин-гамильтонианами (270) — (273) описываются спектры ЭПР координационных соединений переходных металлов в монокристаллах, а также в поликристаллических порошках или в замороженных растворах (стеклах). В последних двух случаях парамагнитные частицы ориентированы равномерно по всем направлениям, а спектр ЭПР представляет собой суперпозицию огромного числа одиночных симметричных линий, положение которых определяется ориентацией данной частицы относительно магнитного поля. Из спектра поликристаллического образца можно также найти значения $g_x, g_y, g_z, A_x, A_y, A_z$, хотя и с меньшей точностью, чем из спектров монокристаллов. Поскольку все ориентации частиц в порошкообразных системах равновероятны, а максимумы поглощения отвечают частицам с параллельными магнитному полю соответствующими осями (x, y или z, \parallel или \perp), количество линий в спектрах ЭПР парамагнитных частиц, описываемых спин-гамильтонианами (272) и (273), равно соответственно $3(2I+1)$ и $2(2I+1)$ (для систем $S = 1/2$). Другими словами, наблюдается $2I+1$ компонент для каждой оси кристалла, сориентированной параллельно полю. Параметры спинового гамильтониана определяют для каждой ориентации по принципу, описанному для сферической симметрии частицы. Для этого находят все компоненты каждой ориентации по результатам анализа экспериментальных спектров (рис. 76). При этом в спектре парамагнитного комплекса с аксиальной симметрией интенсивность линий, соответствующих перпендикулярным составляющим спектра, должна в два раза пре-

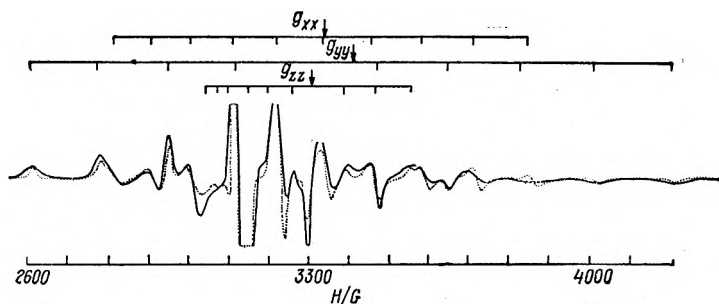


Рис. 76. Спектр ЭПР ($\pi - \text{C}_5\text{H}_5$)₂ NbCl₃ в замороженном растворе CHCl₃—C₂H₅OH при 77 К.

вышать интенсивность соответствующих параллельных компонент. Это условие вытекает из большей вероятности встретить частицы с направленным по полю $g_{\perp} = g_x = g_y$, чем частиц с направленным по полю g_{\parallel} (см. рис. 75.6).

На рис. 76 приведен спектр ЭПР бис(циклопентадиенил)-дихлорониобия (IV) ($S = 1/2$, $I = 9/2$), который представляет собой суперпозицию $3(2I + 1) = 30$ линий. При тщательном анализе спектра, с учетом приблизительного равенства константы СТС A_m ($m = x, y, z$) для каждой ориентации g -фактора, находят линии поглощения, отвечающие каждой ориентации g_m комплекса. В первом приближении g_m определяют как центры спектров соответствующей ориентации, а константы СТС A_m — как расщепления между центральными линиями. Для определения параметров спинового гамильтониана по экспериментальным данным с большой точностью и для расшифровки сложных спектров ЭПР результаты обрабатывают с помощью ЭВМ.

На конкретном примере комплекса ниобия компоненты g -фактора при фиксированной частоте ν в первом приближении определяют по формуле: $g_m = \frac{h\nu}{\beta H_m}$ ($m = x, y, z$), где H_m — положение центра спектра соответствующей ориентации g_m (рис. 76).

В жидких растворах, благодаря быстрому тепловому движению и при условии, что частота переориентации частицы относительно магнитного поля больше ширины линии, выраженной в единицах частоты, происходит усреднение $g_x, g_y, g_z, A_x, A_y, A_z$ до средних g и a (см. рис. 75), которые определяются следующими выражениями:

$$g = 1/3 (g_x + g_y + g_z); \quad (274)$$

$$a = 1/3 (A_x + A_y + A_z). \quad (275)$$

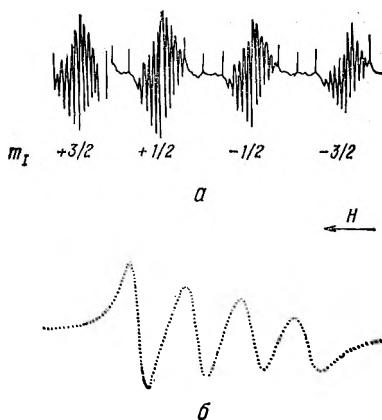


Рис. 77. Спектры ЭПР:
 а — бис (салицилальдимината) ^{63}Cu (II);
 б — бис (ацетилацетоната) ^{63}Cu (II).

ядрах, обладающих спином ($I^{(L)} \neq 0$), в спектрах ЭПР наблюдаются линии дополнительной сверхтонкой структуры.

В спектре ЭПР бис(салицилальдимината) $^{63}\text{Cu}^{2+}$, изображенного на рис. 77, а, каждая компонента сверхтонкой структуры от ядра ^{63}Cu состоит из 11 линий дополнительной сверхтонкой структуры (ДСТС). Последняя обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами ^{14}N ($I^{(N)} = 1$) и двумя эквивалентными протонами ($I^{(H)} = 1/2$).

На рис. 77, б приведен спектр бис(ацетилацетоната) $^{63}\text{Cu}^{2+}$ (ДСТС отсутствует, $I_0 = 0$). Дополнительная сверхтонкая структура характеризуется изотропной $a^{(L)}$ [см. уравнение (267)] и анизотропными $A_{\parallel}^{(L)}$, $A_{\perp}^{(L)}$ константами.

Появление ДСТС от лигандов в спектре ЭПР является неопровержимым доказательством образования ковалентных связей металл — лиганд.

При изучении координационных соединений используют обычно любой из параметров спектров ЭПР — интенсивность или ширину линии, g -фактор, константы СТС и ДСТС.

Различают физико-химический и спектроскопический варианты применения ЭПР для изучения комплексов в растворах. Физико-химический вариант аналогичен методу спектрофотометрии, когда анализируют изменение интенсивности поглощения раствора, связанное с образованием в нем комплекса. Если при введении в раствор парамагнитного цент-

В случае аксиальной симметрии парамагнитного комплекса, когда $g_x = g_y = g_{\perp}$, $g_z = g_{\parallel}$, $A_x = A_y = A_{\perp}$, выражения (274), (275) имеют вид:

$$g = 1/3 (g_{\parallel} + 2g_{\perp}); \quad (276)$$

$$a = 1/3 (A_{\parallel} + 2A_{\perp}). \quad (277)$$

Уравнения (276), (277) позволяют вычислить один из параметров ЭПР (чаще всего g_{\perp} , A_{\perp}), если его определение из экспериментальных спектров затруднено.

При делокализации неспаренного электрона на орбиталях атомов лигандов с ненулевой плотностью на

рального иона какого-либо лиганда единственным изменением в спектре ЭПР является уменьшение интенсивности этого спектра, то вывод об образовании комплекса в растворе делают именно на основании изменения интенсивности спектра ЭПР, т. е. так, как в обычном физико-химическом методе.

Поскольку интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна концентрации парамагнитного вещества, то по уменьшению этой интенсивности определяют изменение концентрации иона металла $[M^{n+}]$ или $[M(\text{Solv})_m^{n+}]$. Зная равновесную концентрацию лиганда $[L]$ или ее приближенное значение, рассчитывают константы нестойкости образующегося комплекса.

Интенсивность спектра ЭПР парамагнитного иона может при комплексообразовании измениться вследствие образования комплексов, спектр ЭПР которых имеет большую ширину линии, или вследствие перехода парамагнитного иона в диамагнитные комплексы.

Применение спектроскопического варианта метода ЭПР для изучения ступенчатого комплексообразования основано на зависимости параметров спин-гамильтониана для данного центрального иона от природы лиганда. При изучении ступенчатого комплексообразования с помощью спектроскопического варианта в спектрах наблюдают сигналы ЭПР двух или более комплексных частиц одного и того же центрального иона при определенных соотношениях металл — лиганд. Поскольку интенсивность каждого сигнала пропорциональна концентрации соответствующих частиц, то можно по изменению интенсивности сигнала ЭПР определить долю каждого из комплексов в зависимости от концентрации лигандов и рассчитать ступенчатые константы образования соответствующих комплексов.

Часто при изучении ступенчатого комплексообразования с помощью спектроскопического варианта метода ЭПР трудно определить, какому комплексу соответствует наблюдаемый в спектре сигнал ЭПР. В таком случае задачу может упростить применение правила аддитивности параметров спин-гамильтониана, которое было установлено при рассмотрении экспериментальных данных по параметрам спектров ЭПР смешанных комплексов $\text{MOX}_{4-j}\text{Y}_j\text{Y}'$ (где MO^{n+} — VO^{3+} , CrO^{3+} , MoO^{3+} ; X, Y — плоскостные лиганды; Y' — аксиальный лиганд). Это правило дает возможность на основании параметров спин-гамильтониана комплексов $\text{MOX}_4\text{Y}'$ и $\text{MOY}_4\text{Y}'$ предсказать параметры смешанных

комплексов и может быть записано в виде соотношений:

$$g_{\text{MOX}_{4-j}\text{Y}_j\text{Y}'} = (4-j) 1/4 g_{\text{MOX}_4\text{Y}'} + j 1/4 g_{\text{MOY}_4\text{Y}'}; \quad (278)$$

$$g_{\parallel \text{MOX}_{4-j}\text{Y}_j\text{Y}'} = (4-j) 1/4 g_{\parallel \text{MOX}_4\text{Y}'} + j 1/4 g_{\parallel \text{MOY}_4\text{Y}'}; \quad (279)$$

$$a_{\text{MOX}_{4-j}\text{Y}_j\text{Y}'} = (4-j) 1/4 a_{\text{MOX}_4\text{Y}'} + j 1/4 a_{\text{MOY}_4\text{Y}'}; \quad (280)$$

$$A_{\parallel \text{MOX}_{4-j}\text{Y}_j\text{Y}'} = (4-j) 1/4 A_{\parallel \text{MOX}_4\text{Y}'} + j 1/4 A_{\parallel \text{MOY}_4\text{Y}'}; \quad (281)$$

Задача 1. Изучить реакцию комплексообразования в системе $\text{Mn}^{2+} - \text{Py} - \text{H}_2\text{O}$.

Для выполнения задачи необходимо приготовить $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ раствор сульфата или хлорида марганца (II), 2 M раствор пиридина. При температуре 298 K записать спектры ЭПР шести — десяти растворов с постоянной (10^{-3} M) концентрацией соли марганца и переменной ($0 - 2 \text{ M}$) концентрацией пиридина. По спектру водного раствора Mn^{2+} (II) определить в первом приближении изотропные параметры g , a и сравнить их значения со справочными данными. Изменяются ли параметры спин-гамильтониана при добавлении пиридина?

Измерить h (см. рис. 72) для линий каждого спектра, соответствующих ориентации спина ядра. Величина h при данной неизменной ширине линии пропорциональна концентрации парамагнитных частиц (в данном случае $[\text{Mn}^{2+}]$). Построить зависимость h — $[\text{Mn}^{2+}]$ для каждой линии спектра. Зависит ли полученное изменение $[\text{Mn}^{2+}]$ от выбора компоненты спектра?

По изменению h для 4-й и 5-й линий спектра рассчитать мольную закомплексованность марганца (II) $\frac{[\text{Mn}(\text{Py})_n^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]}$, где $[\text{Mn}(\text{Py})_n^{2+}] = C_{\text{Mn}^{2+}} - [\text{Mn}^{2+}]$.

С хорошим приближением выражение для константы можно записать в виде:

$$\beta = \frac{[\text{Mn}(\text{Py})_n^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} \cdot \frac{1}{X_{\text{Py}}^n}, \quad (282)$$

где X_{Py} — мольная доля пиридина в растворе (по отношению к воде).

Логарифмируя это уравнение, получим:

$$\lg \frac{[\text{Mn}(\text{Py})_n^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} = n \lg X_{\text{Py}} + \lg \beta. \quad (283)$$

По графику зависимости $\lg \frac{[\text{Mn}(\text{Py})_n^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} - \lg X_{\text{Py}}$ находим n и β .

О т в е т. В данных концентрационных условиях $n = 1,06, \beta = 130$.

Задача 2. Исследовать комплексообразование в системе Cu^{2+} (II) — этилендиамин — вода. Для выполнения задачи необходимо иметь нитрат меди, этилендиамин.

I этап: изучить спектры ЭПР растворов Cu^{2+} ($C = 0,01 \text{ M}$) с различными соотношениями $n = \frac{C_{\text{ЕД}}}{C_{\text{Cu}^{2+}}}$ ($n = 0 - 3; T = 298 \text{ K}$).

Спектры ЭПР записать для растворов с $n = 0; 0,6; 1,2; 1,8; 2,4; 3$. По спектрам определить сигналы комплексов $[\text{Cu}(\text{En})]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$, а также их параметры (рис. 78). Показать, что параметры ЭПР изменяются в соответствии с правилом аддитивности (g -фактор для $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ равен 2,187).

II этап: изучить спектры тех же растворов, замороженных при 77 К, и определить анизотропные параметры спин-гамильтониана ($g_{\parallel}, g_{\perp}, A_{\parallel}, A_{\perp}$) для обнаруженных парамагнитных частиц. Укладывается ли изменение параметров спин-гамильтониана в правило аддитивности?

Ответ: для $[\text{Cu}(\text{En})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $g = 2,139, a = 5888,92 \text{ А/м}$; для

$[\text{Cu}(\text{En})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} g = 2,103, a = 7162,2 \text{ А/м}$.

Задача 3. Изучить реакцию комплексообразования в системе $\text{VO}^{2+} - \text{NCS}^- - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 298 К. Для выполнения задачи необходимо иметь сульфат ванадия, роданид аммония. Приготовить серию растворов $\text{VO}^{2+} - \text{NCS}^- (C_{\text{VO}^{2+}} = 0,01 \text{ М})$ с различными соотношениями $n = C_{\text{SCN}^-}/C_{\text{VO}^{2+}}$ ($n = 0-200$). По спектрам определить параметры ЭПР (в первом приближении) и установить строение комплексов на основании правила аддитивности. То же проделать для замороженных (77 К) растворов.

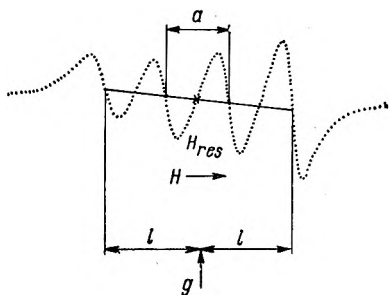


Рис. 78. Определение параметров спин-гамильтониана для $^{63}\text{Cu}(\text{II})$:

g — по положению центра спектра $H_{\text{res}} (v = \text{const})$; a — расщепление между 2-й и 3-й линиями.

1. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений.— Л.: Химия, 1971.— 631 с.
2. Голуб А. М., Скопенко В. В. Основы координаційної хімії.— К.: Вища школа. Головне вид-во, 1977.— 292 с.
3. Басоло Ф., Джонсон В. Химия координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 188 с.
4. Неорганические синтезы.— М.: Изд-во иностр. лит., 1951.— Вып. 1. 181 с.; Вып. 2. 251 с.; 1952.— Вып. 3. 203 с.
5. Новаковский М. С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений.— Х.: Изд-во Харьк. ун-та, 1972.— 226 с.
6. Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауера.— М.: Изд-во иностр. лит., 1956.— 895 с.
7. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу.— М.: Химия, 1965.— 390 с.
8. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества.— М.: Химия, 1974.— 407 с.
9. Ключников Н. Г. Практикум по неорганическому синтезу.— М.: Просвещение, 1979.— 270 с.
10. Скопенко В. В., Тряшин А. С., Зуб В. Я. Координационные соединения тиоцианатов некоторых металлов (II) с гексаметилфосфорамидом.— Укр. хим. журн., 1974, т. 40, № 86, с. 792—795.
11. Тряшин А. С., Скопенко В. В., Стахов Д. А. О взаимодействии селеноцианатов некоторых металлов с гексаметилфосфорамидом.— Журн. неорг. химии, 1973, т. 18, № 10, с. 2658—2661.
12. Скопенко В. В., Лубяный В. Е., Тряшин А. С. Взаимодействие тио- и селеноцианатов некоторых металлов (III) с гексаметилфосфорамидом.— Укр. хим. журн., 1974, т. 40, № 5, с. 453—456.
13. Тряшин О. С., Сидоренко В. Н., Рудика В. В. Координаційні тиоціанати лантаноїдів з гексаметилфосфорамидом.— Доп. АН УРСР, Сер. Б, 1977, № 4, с. 328—329.
14. Скопенко В. В., Галицкая С. М. Аминотиоцианаты и аминокселеноцианаты кадмия.— Укр. хим. журн., 1972, т. 38, № 7, с. 709—711.
15. Скопенко В. В., Жумабаев А. Ж. Изучение тиоцианатных комплексов висмута в неводных растворах.— Укр. хим. журн., 1971, т. 37, № 7, с. 639—642.
16. Цинцадзе Г. В. Роданидные соединения некоторых металлов с диметилсульфоксидом.— Журн. неорг. химии, 1971, т. 16, № 4, с. 1160—1161.
17. Голуб А. М., Лишко Т. П., Цинцадзе Г. В., Скопенко В. В. О продуктах присоединения фенантролина и дипиридила к тио- и селеноцианатам циркония и гафния.— Журн. неорг. химии, 1972, т. 17, № 8, с. 2115—2118.

18. Голуб А. М., Романенко Л. И. Роданидные комплексы свинца. 3. Анионные комплексы свинца с координационным числом 6.— Укр. хим. журн., 1960, т. 26, № 4, с. 418—422.
19. Голуб А. М., Кулишник Г. М. К вопросу об окраске роданидных комплексов меди в растворе.— Журн. неорг. химии, 1959, т. 4, № 6, с. 1352—1358.
20. Голуб А. М. Физико-химическое изучение роданидных комплексов серебра.— Журн. общ. химии, 1956, т. 26, № 7, с. 1837—1848.
21. Синтезы неорганических соединений: В 2-х т. /Под ред. У. Джолли.— М.: Мир, 1966.— Т.1. 277 с.
22. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе.— М.: Изд-во иностр. лит., 1961.— 308 с.
23. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах.— М.: Мир, 1965.— 564 с.
24. Шлефер Г. А. Комплексообразование в растворах —М.; Л.: Химия, 1964.— 379 с.
25. Скопенко В. В., Брусиловец А. И. Исследование селеноцианатных комплексов кобальта в диметилформамидных и ацетонитрильных растворах.— Укр. хим. журн., 1968, т. 34, № 12, с. 1210—1215.
26. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений.— М.: Изд-во АН СССР, 1959.— 206 с.
27. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах.— К.: Изд-во АН УССР, 1955.— 322 с.
28. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура.— М.: Химия, 1968.— 387 с.
29. Бабко А. К. Железо-роданидные комплексы.— Журн. общ. химии, 1946, т. 16, № 10, с. 1549—1560.
30. Бабко А. К., Драко О. Ф. Кобальт-роданидные комплексы в растворе.— Журн. общ. химии, 1949, т. 19, № 10, с. 1809—1815.
31. Бабко А. К., Волкова А. И. Изучение окрашенного комплекса титана с перекисью водорода.— Журн. общ. химии, 1951, т. 21, № 11, с. 1949—1956.
32. Щукарев С. А., Лобанева О. А. Спектрофотометрическое исследование комплексных бромидов кобальта в спиртовых растворах.— Журн. неорг. химии, 1961, т. 6, № 4, с. 804—808.
33. Аблов А. В., Назарова Л. В. Устойчивость пиридинатов меди в различных растворителях.— Журн. неорг. химии, 1961, т. 6, № 9, с. 2043—2047.
34. Комарь Н. П. Спектрофотометрия как метод анализа многокомпонентных смесей.— Журн. аналит. химии, 1950, т. 5, № 3, с. 139—144.
35. Бабко А. К., Коденская В. С. Роданидные комплексы железа в неводных растворах.— Журн. общ. химии, 1947, т. 17, № 6, с. 1080—1088.
36. Яцимирский К. Б., Федорова Т. Н. Устойчивость ацетатных комплексных соединений двухвалентного хрома.— Журн. неорг. химии, 1956, т. 1, № 10, с. 2310—2315.
37. Бабко А. К., Штокало М. И. Металл-индикаторный метод изучения комплексов в растворе.— К.: Наук. думка, 1969.— 70 с.
38. Бабко А. К., Штокало М. И. Применение метода изомольярных серий и метода сдвига равновесия с использованием металл-

- индикаторов для определения состава комплексов.— Укр. хим. журн., 1962, т. 28, № 3, с. 293—301.
39. Григорьева В. В., Жолдаков А. А. Определение состава комплексов по данным металл-индикаторного метода.— Укр. хим. журн., 1964, т. 30, № 1, с. 95—102.
 40. Бабко А. К., Штокало М. И. Применение металл-индикаторного метода для изучения оксалатных комплексов железа.— Укр. хим. журн., 1964, т. 30, № 11, с. 1204—1213.
 41. Бабко А. К., Штокало М. И. Комплексообразование в системе цирконий—диантипирилметан.— Журн. неорг. химии, 1963, т. 8, № 5, с. 1088—1092.
 42. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений/ Под ред. В. М. Вдовенко.— М.; Л.: Химия, 1964.— 268 с.
 43. Bjerrum J., Ballhausen C. J., Jørgensen C. K. Studies on absorption spectra. 1. Results of calculations on the spectra and configuration of cooper (II) ions.— Acta Chem. Scand., 1954, v. 8, p. 1275—1289.
 44. Jørgensen C. K. Some problems of intensity of absorption bands and chemical bonding.— Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, p. 405—411.
 45. Liehr A. D., Ballhausen C. J. Intensities in inorganic complexes.— Phys. Rev., 1957, v. 106, p. 1161—1163.
 46. Яцимирский К. Б., Дучинский Ю. С., Евреев В. Н., Малькова Т. В. Применение спектров поглощения для определения состава и конфигурации хлоридных комплексов кобальта (II) в водном *n*-бутаноле.— Журн. неорг. химии, 1962, т. 7, № 8, с. 1831—1837.
 47. Пятницкий И. В., Франковский В. А. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах: В 2-х ч. —К.: Вища школа. Изд-во при Киев. ун-те, 1978.— Ч. 1. 52 с.
 48. Голуб А. М. Состав и устойчивость йодидных комплексов серебра и ртути.— Укр. хим. журн., 1953, т. 19, № 5, с. 467—472.
 49. Назарова Л. В., Аблов А. В. Определение ступенчатых констант устойчивости из потенциометрических измерений методом соответственных растворов.— Журн. неорг. химии, 1962, т. 7, № 6, с. 1305—1308.
 50. Костромина Н. А. Сравнительная устойчивость глюконатных комплексов редкоземельных элементов.— Укр. хим. журн., 1960, т. 26, № 3, с. 299—304.
 51. Голуб А. М., Самойленко В. М. Роданидные комплексы кадмия.— Журн. неорг. химии, 1964, т. 9, № 1, с. 70—79.
 52. Голуб А. М. Физико-химическое изучение роданидных комплексов серебра.— Журн. общ. химии, 1956, т. 26, № 7, с. 1837—1848.
 53. Голуб А. М., Романенко Л. И., Самойленко В. М. Роданидные комплексы свинца. 2. Состав и устойчивость анионных комплексов.— Укр. хим. журн., 1959, т. 25, № 1, с. 50—54.
 54. Пятницкий И. В., Коломиец Л. Л. Исследование комплексообразования алюминия, галлия и индия с капроновой, α -броммасляной и α -бромпропионовой кислотами.— Укр. хим. журн., 1977, т. 43, № 8, с. 865—868.
 55. Голуб А. М. Исследование комплексных роданидов меди в растворе.— Журн. неорг. химии, 1956, т. 1, № 11, с. 2517—2531.

56. *Фомин В. В.* Определение состава и константы устойчивости комплексных ионов при помощи катионитов.— Успехи химии, 1955, т. 24, № 8, с. 1010—1031.
57. *Набиванец Б. И.* Применение ионообменной хроматографии для изучения состояния ионов высоковалентных элементов в растворах.— Успехи химии, 1965, т. 34, № 5, с. 949—967.
58. *Парамонова В. И.* Применение ионного обмена к изучению состояния вещества в растворе. I. Физико-химические основы метода исследования комплексообразования с помощью кривых поглощения.— Журн. неорг. химии, 1957, т. 2, № 3, с. 523—531; II. Экспериментальное осуществление метода кривых поглощения.— Журн. неорг. химии, 1958, т. 3, № 1, с. 212—214.
59. *Коршунов И. А., Починайло А. П., Тихомирова В. М.* Ионообменное исследование некоторых комплексных соединений кадмия и цинка.— Журн. неорг. химии, 1957, т. 2, № 1, с. 68—73.
60. *Костромина Н. А.* Изучение комплексообразования лантана с глюконовой кислотой методом ионного обмена.— Журн. неорг. химии, 1962, т. 7, № 7, с. 1559—1564.
61. *Григорьева В. В., Цимблер С. М.* О взаимодействии соединений кобальта (II) и никеля (II) с некоторыми оксикислотами.— Журн. неорг. химии, 1968, т. 13, № 2, с. 498—505.
62. *Григорьева В. В., Дубік О. Я.* Цитратні комплекси марганцю (II).— Вісн. Київ. ун-ту. Хімія, 1978, № 19, с. 33—37.
63. *Фомин В. В.* Химия экстракционных процессов.— М.: Атомиздат, 1960.— 166 с.
64. *Золотов Ю. А.* Экстракция внутрикомплексных соединений.— М.: Наука, 1968.— 313 с.
65. *Пятницкий И. В., Франковский В. А.* Методы определения состава и устойчивости бинарных и разнолигандных комплексных соединений в растворах. В 2-х ч. — К.: Вища школа. Изд-во при Киев. ун-те, 1980.— Ч. 2 44 с.
66. *Экстракция в аналитической химии и радиохимии* /Под ред. Ю. А. Золотова.— М.: Изд-во иностр. лит., 1961.— 350 с.
67. *Голуб А. М., Фам Ван Ча, Самойленко В. М.* Экстракция роданидов алюминия и галлия трибутилфосфатом (ТБФ) из солянокислых растворов.— Журн. неорг. химии, 1971, т. 16, № 2, с. 534—538.
68. *Яцимирский К. Б.* Кинетические методы анализа.— М.: Химия, 1967.— 199 с.
69. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций.— М.: Мир, 1971.— 592 с.
70. *Яцимирский К. Б., Алексеева И. И.* Изучение оксалатных и фосфатных комплексов молибдена кинетическим методом.— Журн. неорг. химии, 1956, т. 1, № 5, с. 952—957.
71. *Панасюк В. Д., Архаров А. В.* Механизмы реакции гидролиза *цис-, транс-хлоронитробисэтилендиаминкобальти* солей.— Укр. хим. журн., 1967, т. 33, № 6, с. 544—550.
72. *Драго Р.* Физические методы в химии: В 2-х т. — М.: Мир, 1981.— Т. 1 422 с.; Т. 2 456 с.
73. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1966.— 411 с.
74. *Маров И. Н., Костромина Н. А.* ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений.— М.: Наука, 1979.— 268 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	3
Р а з д е л 1. Общая характеристика координационных соединений	4
1.1. Основные положения координационной теории А. Вернера	4
1.2. Изомерия координационных соединений	8
1.3. Систематика и номенклатура координационных соединений	13
Р а з д е л 2. Синтез координационных соединений	17
2.1. Методы получения координационных соединений	17
2.2. Взаимное влияние координированных групп. Правило Чер- няева	18
2.3. Простейшие способы установления формулы координацион- ного соединения	21
2.4. Синтез координационных соединений из водных растворов	24
2.4.1. Координационные соединения металлов семейства железа	24
2.4.2. Координационные соединения платиновых металлов	33
2.4.3. Координационные соединения элементов VII группы	39
2.4.4. Координационные соединения элементов VI группы	41
2.4.5. Координационные соединения элементов V группы	44
2.4.6. Координационные соединения элементов IV группы	49
2.4.7. Координационные соединения элементов III группы	53
2.4.8. Координационные соединения металлов II группы	57
2.4.9. Координационные соединения металлов I группы	59
2.4.10. Синтез соединений серебра с анионом в качестве центра координации	61
2.5. Синтез координационных соединений из неводных сред	62
2.6. Синтез координационных соединений из расплавов	70
Р а з д е л 3. Исследование реакций комплексообразования в рас- творах	71
3.1. Значение и особенности изучения комплексообразования в растворах	71
3.2. Ступенчатый характер комплексообразования в растворах	74
3.3. Некоторые функции, характеризующие процесс комплек- сообразования в растворах	77
3.4. Экспериментальные методы определения состава комплексов и количественных характеристик реакций комплексообразования	83
3.4.1. Спектрофотометрический метод	83
3.4.2. Потенциометрический метод	138
3.4.3. Метод растворимости	153
3.4.4. Метод ионного обмена	161
3.4.5. Экстракционный метод	173
3.4.6. Кинетический метод	182
Р а з д е л 4. Некоторые методы изучения строения координа- ционных соединений	194
4.1. Электронные спектры поглощения	194
4.2. Исследование координационных соединений методом ин- фракрасной спектроскопии	207
4.3. Исследование реакций комплексообразования методом элек- тронного парамагнитного резонанса	216
С п и с о к л и т е р а т у р ы	228