

МБОУ классическая гимназия №1 им. В. Г. Белинского



Секция «Химия»

Комплексные соединения в нашей жизни

**Работу выполнил: Алленов Григорий,
ученик 10 – б класса
Руководитель: Жидкова Р.А.,
учитель химии**

Пенза, 2020

Содержание

Введение	стр 3
Глава 1 . Основные положения теории	
История развития координационной теории	стр 4
Основные положения теории.....	стр 4
Методы установления координационных формул	стр 5
Основные типы комплексных соединений	стр 5
Пространственное строение комплексных соединений	стр 5
Глава II. Практические исследования, выявляющие зависимость свойств	
от строения, определяющих практическое значение комплексов	стр. 8
Изучение строения комплексных соединений.	стр. 8
Исследование свойств комплексных соединений.....	стр.8
Практическое применение комплексов на основе изученных свойств.....	стр.9
Применение комплексных соединений в промышленности.....	стр. 11
Заключение	стр 11
Выводы	стр.12
Источники	стр.13
Приложения	стр.14

Введение

Комплексные соединения вызывают в настоящее время огромный интерес. Их используют как катализаторы при получении полимеров и химической переработке нефти, в производстве кислот и лаков, для устранения жёсткости воды, для получения металлов высокой степени чистоты, в аналитической химии, в медицине – в качестве стимуляторов важных биохимических процессов.

Актуальность. Успехи теоретической и прикладной химии за последние годы во многом связаны именно с изучением комплексов. Это сложные и необычные по своему строению вещества, которые нам очень интересны. Чем определяются свойства комплексных соединений и их практическое применение? Решение этой проблемы и определило выбор темы исследования «Комплексные соединения в нашей жизни». К тому же, из материалов анкетирования, мы сделали вывод, что ребятам не известно о комплексных соединениях, их свойствах, но они очень хотят узнать материал по теме.

Цель исследования: Выявить зависимость свойств комплексных соединений от строения, определяющих их прикладное значение, приготовить презентацию по теме для ребят.

Задачи:

1. Провести анкетирование.
2. Познакомится с источниками по теме исследования.
3. Изучить координационную теорию Вернера.
4. Изучить строение комплексных соединений.
5. Исследовать химические свойства комплексных соединений.
6. Выявить зависимость свойств комплексных соединений от строения, определяющих их практическое применение.
7. Обобщить материал по теме, составить буклет и презентацию.

Объект исследования: комплексные соединения.

Предмет исследования: строение, свойства и применение комплексных соединений.

Гипотеза: если выявить зависимость свойств комплексных соединений от их строения, то станет понятным их прикладное значение.

Методы исследования

Эмпирические: анкетирование, эксперимент, наблюдение, экспертная оценка.

Теоретические: анализ, синтез, обобщение, вывод.

Новизна исследования: в том, что в условиях школьной лаборатории мы экспериментально проверили свойства комплексных соединений.

Практическая значимость: работу можно использовать на уроках химии и во внеурочное время.

Теоретической базой исследования явились работы авторов: Н.Л. Глинки, М.М. Петрова, Ю.Н. Кукушкина, Ю.В. Сурина, Т.З. Савича, Л.Ю. Аликберовой, Б.Д. Стёпина и др..

Работа состоит из двух глав. В первой представлена история развития координационной теории строения комплексных соединений, её основные положения. Во второй - практические исследования, выявляющие зависимость свойств от строения, а также их практическое применение.

Глава I . Основные положения теории

1.1. История развития координационной теории.

В 1597 году немецкий алхимик и врач Либавий проводил опыты с медным купоросом в поисках лекарства для лечения ран, кожных болезней. Мы повторили старинный опыт, которому в 2020 году исполняется 423 года. Он заметил, что при прибавлении к купоросу раствора аммиака раствор окрашивается в яркий синий цвет. Так Либавий получил первое комплексное соединение – сульфат татраамминмеди (II), природу которого химики выяснили только в конце XIX века. Классическое учение о валентности, разработанное А. Кекуле, Э. Франклендом не могло объяснить, за счет чего объединяются валентно насыщенные молекулы. В конце XIX века швейцарский химик А.Вернер в 1893 году разработал координационную теорию, в основе которой положения теории пространственного строения веществ и теория электролитической диссоциации. Комплексное соединение – химическое вещество, в состав которого входят комплексные частицы. Известно, что в 1798г Тассэр открыл вещество, имеющее состав $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Было известно, что при смешивании некоторых солей образуются соли, которые стали называть двойными. В начале XIX в. Й.Я. Берцеллиус отнёс их к соединениям высшего порядка. В 1840-е годы Т. Грэм предложил рассматривать аммиакаты, как производные аммония. Число новых соединений увеличивалось, а существующая тогда теория валентности не могла объяснить их состав и строение. Это удалось сделать Альфреду Вернеру, основоположнику химии комплексных соединений. Выдающийся швейцарский химик, лауреат Нобелевской премии, Альфред Вернер родился 12 декабря 1886г. в Мюлузе. Основная его работа – координационная теория строения комплексных соединений (1893г.) П. Пфейффер, его ученик писал: «...озарение пришло к нему молниеносно. Однажды, он проснулся в два часа ночи в состоянии крайнего возбуждения - явилось наконец-то решение, которое его мозг так долго и настойчиво искал. Он немедленно поднялся с постели, и к пяти часам вечера координационное учение в основном было описано». Вернер синтезировал все известные до него соединения этого типа и разработал экспериментальные методы доказательства их строения. Его представления помогли уяснить строение многих органических веществ. Теория имела не только сторонников, но и противников, поэтому многие годы Вернер посвятил экспериментальному доказательству новой теории. Она не только объясняла известные факты, но и обладала предсказательной силой. В начале 20 века в России возникла школа молодых учёных, заинтересовавшихся этой областью химии. Изучением свойств комплексных солей занимался Лев Александрович Чугаев, который писал: «...только с появлением теории Вернера химия комплексных соединений утратила характер лабиринта или тёмного леса, в котором исследователь рисковал заблудиться. Ныне в этом лесу проложены широкие дороги..."

1.2 Основные положения теории

В молекуле комплексного соединения (например, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) различают следующие структурные элементы: ион-**комплексообразователь** (для данного комплекса Fe), координированные вокруг него присоединенные частицы – **лиганды** или адденды (CN^-), составляющие вместе с комплексообразователем **внутреннюю координационную сферу** ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), и остальные частицы, входящие во **внешнюю координационную сферу** (K^+). При растворении комплексных соединений лиганды остаются в прочной связи с ионом-комплексообразователем, образуя почти не диссоциирующий комплексный ион. Число лигандов называется **координационным числом** (в случае $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ координационное число равно 6).

Координационное число определяется природой центрального атома и лигандов, а также соответствует наиболее симметричной геометрической конфигурации: 2 (линейная), 4 (тетраэдрическая или квадратная) и 6 (октаэдрическая конфигурация).

Характерными комплексообразователями являются катионы: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+} , Ni^{2+} . Способность к образованию комплексных соединений связана с электронным строением атомов. Особенно легко образуют комплексные ионы элементы d-семейства, например: Ag^+ , Au^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} и др. Комплексообразователями могут быть Al^{3+} и некоторые неметаллы, например, Si и B. Лигандами могут служить как заряженные ионы: F^- , OH^- , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , PO_4^{3-} и др., так и электронейтральные полярные молекулы: NH_3 , H_2O , PH_3 , CO и др. Если все лиганды у комплексообразователя одинаковы, то комплексное соединение однородное, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; если лиганды разные, то соединение неоднородное, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$. Между комплексообразователем и лигандами обычно устанавливаются координационные (донорно-акцепторные) связи. Они образуются в результате перекрывания заполненных электронами орбиталей лигандов вакантными орбиталями центрального атома. В комплексных соединениях донором является комплексообразователь, акцептором – лиганд. Количество химических связей между комплексообразователем и лигандами определяет координационное число комплексообразователя. Величина координационного числа зависит от многих факторов, но обычно она равна удвоенному заряду иона-комплексообразователя. Характерные координационные числа: Cu^+ , Ag^+ , $\text{Au}^+ = 2$; Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , $\text{Pd}^{2+} = 4$; Ni^{2+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , $\text{Al}^{3+} = 4$ или 6; Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} , Pd^{4+} , Ti^{4+} , Pb^{4+} , $\text{Si}^{4+} = 6$. Заряд комплексообразователя равен алгебраической сумме зарядов составляющих его ионов, например: $[\text{Fe}_x(\text{CN})_6]^{4-}$, $x + 6(-1) = 4-$; $x = 2$. Входящие в состав комплексного иона нейтральные молекулы не оказывают влияния на заряд. Если вся внутренняя сфера заполнена только нейтральными молекулами, то заряд иона равен заряду комплексообразователя. Так, у иона $[\text{Cu}_x(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ заряд меди $x = 2+$. Заряд комплексного иона равен зарядам ионов, находящихся во внешней сфере. В $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ заряд $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ равен -4, так как во внешней сфере находятся 4 катиона K^+ , а молекула в целом электронейтральна. Лиганды во внутренней сфере могут замещать друг друга при сохранении одного и того же координационного числа. Для качественной характеристики устойчивости внутренней сферы комплексного соединения используют константу равновесия, описывающую полную ее диссоциацию, называемую константой нестойкости комплекса (K_n). Чем меньше значение K_n , тем более устойчивой является внутренняя сфера комплексного соединения, т.е. тем меньше она диссоциирует в водном растворе. В последнее время вместо K_n используют значение константы устойчивости (K_u) - величины, обратной K_n . Чем больше значение K_u , тем более стабильный комплекс.

1.3 Методы установления координационных формул.

Реакции двойного обмена. При установлении формул $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ и $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ действовали раствором AgNO_3 . В первом случае весь хлор осаждается в виде хлорида серебра, значит, лиганды состоят из аммиака $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$. Во втором - осаждается половина хлора – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. **Молярная электрическая проводимость разбавленных растворов.** При сильном разбавлении молярная электрическая проводимость комплекса определяется зарядом и числом ионов. Измерение её позволяет составить молекулы комплексов. Координационная формула комплексного соединения, находящегося в кристаллическом состоянии, может быть непосредственно установлена путем определения взаимного положения атомов и молекул в кристалле рентгеноструктурным методом. Однако для этого требуется вырастить достаточно крупный и неискаженный кристалл комплексного соединения, что не всегда возможно.

1.4 Основные типы комплексных соединений.

Классификация и номенклатура комплексных соединений. С точки зрения заряда комплексной частицы все комплексные соединения можно разделить на катионные, анионные и нейтральные.

Катионные комплексы образуют катионы металлов, координирующие вокруг себя нейтральные или анионные лиганды, причем суммарный заряд лигандов меньше по абсолютной величине, чем степень окисления комплексообразователя, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Катионные комплексные соединения помимо гидросокомплексов и солей, могут быть кислотами, например $\text{H}[\text{SbF}_6]$ – гексафторсурьмяная кислота.

В **анионных комплексах**, напротив, лигандов-анионов такое число, что суммарный заряд комплексного аниона отрицателен, например $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. В анионных комплексах в качестве лигандов выступают гидроксид-анионы – это **гидросокомплексы** (например $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоцинкат калия), или анионы кислотных остатков – это **ацидокомплексы** (например $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия).

Нейтральные комплексы могут быть нескольких видов: комплекс нейтрального атома металла с нейтральными лигандами (например $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – тетракарбонил никеля, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ – дибензолхром). В нейтральных комплексах другого вида заряды комплексообразователя и лигандов уравнивают друг друга (например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – хлорид гексаамминплатины (IV), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ – тринитротриамминкобальт).

Классифицировать комплексные соединения можно **по природе лиганда**. Среди соединений с нейтральными лигандами различают аквакомплексы, аммиакаты, карбонилы металлов. Комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов молекулы воды, называют **аквакомплексами**. При кристаллизации вещества из раствора катион захватывает часть молекул воды, которые попадают в кристаллическую решетку соли. Такие вещества называются кристаллогидратами, например $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Большинство кристаллогидратов представляет собой аквакомплексы, поэтому их точнее изображать в виде комплексной соли ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаакваалюминия). Комплексные соединения с молекулами аммиака в качестве лиганда называют **аммиакатами**, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ – хлорид гексаамминплатины (IV). **Карбонилами металлов** называют комплексные соединения, в которых лигандами служат молекулы оксида углерода (II), например, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбонил железа, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонил никеля.

1.5 Пространственное строение комплексов

Пространственная структура комплекса определяется типом гибридизации валентных орбиталей и числом неподеленных электронных пар, содержащихся в его валентном энергетическом уровне.

Координационное число 2. Если комплексообразователь имеет координационное число 2, то, как правило, комплексный ион имеет линейное строение, а комплексообразователь и оба лиганда располагаются на одной прямой. Линейное строение имеют такие комплексные ионы, как $[\text{NH}_3 - \text{Ag} - \text{NH}_3]^+$, $[\text{Cl} - \text{Cu} - \text{Cl}]^-$ и другие. В этом случае атомные орбитали центрального атома (комплексообразователя), участвующие в образовании связи по донорно-акцепторному механизму, гибридизованы по типу sp . Координационное число 3. Комплексы с координационным числом 3 встречаются сравнительно редко и обычно имеют форму равностороннего треугольника, в центре которого располагается комплексообразователь, а в углах находятся лиганды (гибридизация типа sp^2). Достоверным примером тройной координации является ион $[\text{HgI}_3]^-$. Другой вариант расположения лигандов во внутренней координационной сфере при КЧ 3 – пирамидальный. Этот случай отвечает sp^3 -гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя, причем одна из гибридных орбиталей не участвует в образовании связи,

поскольку содержит неподеленную пару электронов. Пример такого комплекса – ион $[\text{SnCl}_3]^-$. Координационное число 4. Для соединений с координационным числом 4 имеются две возможности пространственного расположения лигандов. Это, во-первых, тетраэдрическое размещение лигандов с комплексообразователем в центре тетраэдра (sp^3 -гибридизация атомных орбиталей комплексообразователя). Во-вторых, возможно плоскоквадратное расположение лигандов вокруг находящегося в центре квадрата атома комплексообразователя (гибридизация типа dsp^2). Большинство комплексных соединений, имеющих координационное число 4, построено тетраэдрически. Такая геометрия координационной сферы чаще всего энергетически выгоднее квадратной. Примерами могут служить тетраэдрически построенные комплексные ионы $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Плоскоквадратная конфигурация комплексов типична для таких комплексообразователей, как Pt(II), Ni(II), Cu(II) и некоторых других. Например, квадратное строение имеют следующие комплексные ионы: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Интересно, что для Pt(II) получены комплексные соединения разных видов, от комплексного катиона до комплексного аниона, причем во всех случаях геометрическая конфигурация комплексов плоскоквадратная:



Координационное число 5. Координационное число 5 встречается у комплексных соединений довольно редко. Тем не менее в том небольшом количестве комплексных соединений, где комплексообразователь окружен пятью лигандами, установлены две пространственные конфигурации. Это тригональная бипирамида и квадратная пирамида с комплексообразователем в центре геометрической фигуры - $sp^3d(z^2)$ - и $sp^3d(x^2-y^2)$ -гибридизация: Координационное число 6 и выше. Для комплексов с координационным числом 6 характерно октаэдрическое расположение лигандов, что отвечает sp^3d^2 - или d^2sp^3 -гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя: октаэдрическим строением обладают ионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ и многие другие. Октаэдрическое строение комплексов с координационным числом 6 является наиболее энергетически выгодным. Геометрия комплексов с КЧ 7 отвечает пентагональной бипирамиде (sp^3d^3 -гибридизация). Если координационное число принимает большее значение, то конфигурация комплекса сильно усложняется, причем возможно существование нескольких координационных многогранников, взаимно превращающихся друг в друга.

Выводы и итоги первой главы исследования:

1. Координационная теория имела свою историю развития, она не только объясняла известные факты, но и обладала предсказательной силой.
2. Вернером были выдвинуты основные положения теории, которые впоследствии получили развитие в трудах русских учёных под руководством Л.А. Чугаева.
- 3 Изучены основные методы установления координационных формул, рассмотрены основные типы комплексов, их пространственное строение.

Глава II. Практические исследования, выявляющие зависимость свойств от строения, определяющих практическое значение комплексов.

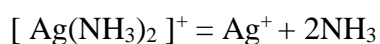
2.1 Изучение строения комплексных соединений.

Рассмотрим строение комплекса на примере красной кровяной соли. Какая формула соответствует истине? $\text{Fe}(\text{CN})_3 \times 3\text{KCN}$ или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Соль диссоциирует. При этом должны образоваться ионы: K^+ , Fe^{3+} , CN^- . Можно определить Fe^{3+} качественной реакцией с роданидом железа. Проводим её с FeCl_3 , наблюдается красное окрашивание, в стаканчике же с красной кровяной солью ничего нет. Нет окрашивания, значит, нет ионов железа. Но это соль щелочного металла, значит, в растворе идёт диссоциация с образованием ионов, следовательно, ионы железа связаны с группой CN^- ковалентными связями. Диссоциация идёт с образованием комплексного иона гексоцианоферрата 3-.

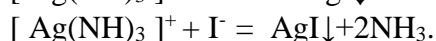
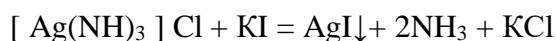
Вывод: Записать комплекс в виде двойной соли $\text{Fe}(\text{CN})_6 \times 3\text{KCN}$ нельзя, так как исходя из этих формул, можно обнаружить ион железа в растворе, чего на самом деле нет. Следовательно, это ещё раз доказывает правильность теории Вернера.

2.2. Исследование свойств комплексных соединений.

А) Диссоциация по типу слабых электролитов. Одним из важнейших свойств комплексных соединений является их диссоциация в водных растворах. Большинство растворимых в воде ионных комплексов – сильные электролиты, они диссоциируют на внешнюю и внутреннюю сферы: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \leftrightarrow 4\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Комплексные ионы достаточно устойчивы, они являются слабыми электролитами, ступенчато отщепляя в водный раствор лиганды. Рассмотрим устойчивость комплексных ионов на примере аммиаката серебра. Получим хлорид диамминсеребра I, последовательно приливая к раствору нитрата серебра соляную кислоту и раствор аммиака. Можно ли в растворе обнаружить ион серебра? На основе того, что наблюдали ранее, нельзя. Прилив к раствору соединения иодид калия наблюдаем выпадение осадка йодида серебра I. Это означает, что в растворе есть катионы серебра, следовательно, комплекс диссоциирует по второй ступени по типу слабых электролитов. **Их этого сделаем вывод:** для комплексов характерна диссоциация по типу слабых электролитов.



Находящиеся во внешней сфере ионы Cl^- связаны с комплексными ионами электростатическими силами и отщепляются в растворе, а молекулы аммиака связаны с Ag^+ ковалентной связью, поэтому вторичная диссоциация протекает незначительно. Но этой концентрации достаточно для образования AgI .

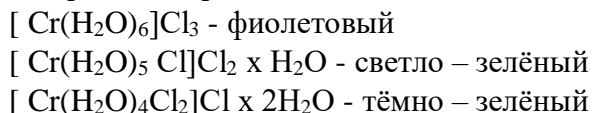


Вывод: Для комплексов характерна диссоциация по типу слабых электролитов.

б) Изомерия комплексных соединений. При нагревании раствора соли хлорида хрома (III) наблюдается изменение окраски с фиолетового до светло – и тёмно- зелёного цвета. Следовательно, идёт реакция. Но известно, что раствор соли не разлагается при нагревании. При растворении соли образуется кристаллогидрат. Выдвигаем гипотезу, что при нагревании раствора изменяется число молекул воды, координированных вокруг Cr^{3+} внутренней сферы аквакомплекса, окраска меняется

Происходит перераспределение молекул воды и хлорид-анионов между внутренней и внешней сферами, а образующееся вещество – гидратный изомер исходного вещества и

отличается цветом. При охлаждении раствора окраска становится фиолетовой. Характерно образование трёх изомеров:

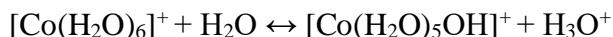


При действии на соединения AgNO_3 в первом случае осаждается весь хлор, во втором - 2/3 его, а в третьем – только 1/3, что подтверждает правильность формул.

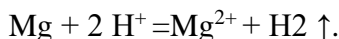
Вывод: Для комплексов характерна изомерия.

в) Гидролиз комплексных соединений. Характерна ли реакция гидролиза для комплексных соединений. Рассмотрим на примере $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. При реакции с кристаллическим магнием образуется водород.

Выдвигаем гипотезу: Это соль слабого электролита, значит, для неё характерен гидролиз.



Таким образом, при гидролизе соли создаётся кислая среда, ионы водорода восстанавливаются магнием:



Вывод: Для комплексных солей слабых электролитов характерен гидролиз.

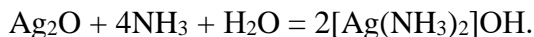
г) Окраска. Растворы комплексных солей имеют характерную окраску. Я исследовал растворы аквакомплексов металлов.

Ион	Заполнение оболочки	Окраска
Mn^{2+}	d^5	бесцветный
Fe^{2+}	d^6	жёлтый
Co^{2+}	d^7	розовый
Ni^{2+}	d^8	зелёный
Cu^{2+}	d^9	синий
Zn^{2+}	d^{10}	бесцветный

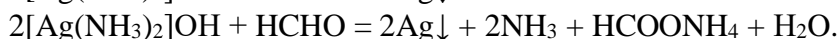
Квант света воздействует на электроны, если электрон из всего видимого спектра «чувствителен» к какому-то виду лучей, мы видим цвет вещества. Аквакомплексы (Fe , Ni , Co , Mn , Cu , Zn) имеют октаэдрическую конфигурацию, но различаются числом d электронов и, следовательно окраской. Аквакомплекс цинка со стабильной конфигурацией оболочки бесцветен.

2.3 Практическое применение комплексов на основе изученных свойств.

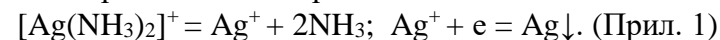
а) Применение гидроксида диаминсеребра. В 1836 году Юстус Либих провёл «реакцию серебряного зеркала». Он брал нерастворимый в воде оксид серебра и раствор формалина или глюкозу. Для растворения оксида берётся аммиак:



Идёт восстановление серебра



Комплекс диссоциирует. По второй ступени образуется ион серебра, который является окислителем и принимает электрон.



Так он использовался для окрашивания волос. Для этого $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]\text{OH}$ наносили на волосы, а затем обрабатывали раствором сульфида натрия. В растворе комплекс подвергается диссоциации, по второй ступени в результате образуется Ag^+ - окислитель и принимает электрон, а S^{2-} восстановитель, отдаёт электроны. $2\text{Ag}^+ + 2e = 2\text{Ag} \downarrow, \text{S}^{2-} - 2e = \text{S}.$

б) Использование гидроксида тетрааминомеди. Чтобы удалить черный налёт с медного изделия, поверхность изделия протирают тампоном, смоченным в 5% растворе аммиака, затем ополаскивают тёплым мыльным раствором. Образуется растворимый комплекс $\text{CuO} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, он используется и в производстве ацетатного волокна, растворяет целлюлозу. Это обнаружил Матиас – Эдуард Швейцер. Также реактив Швейцера получают растворением свежесажённого гидроксида меди в водном растворе аммиака, при этом образуется тёмно-синий раствор тетракоординированного комплексного аммиаката. Растворимость целлюлозы и других полисахаридов в реактиве Швейцера обусловлена вытеснением из координационной сферы двух молекул аммиака атомами кислорода соседних гидроксильных глюкозных звеньев целлюлозы с образованием тетракоординированного хелата. Растворение целлюлозы в реактиве Швейцера используется в промышленности для производства целлюлозных волокон — «медно-аммиачного шёлка» (англ. *cupro fibers*), при этом раствор подаётся в фильеры, погружённые в водяную ванну, в которой комплекс гидролизует с образованием целлюлозных волокон. Медно-аммиачный метод стал первым промышленным методом получения целлюлозных волокон, и, хотя его значение с появлением вискозного метода упало, он применяется и в настоящее время. Проба с реактивом Швейцера также применялась для определения вида целлюлозных волокон: под воздействием реактива у волокон различного происхождения (хлопок, лён, пенька) наблюдаются различные картины набухания, что при микроскопическом наблюдении позволяет определить вид волокна. Растворение целлюлозы в реактиве Швейцера с измерением вязкости образовавшегося раствора является стандартным вискозиметрическим методом определения молекулярной массы целлюлозы. В сухом состоянии реактив Швейцера взрывоопасен.

в) Использование тиосульфатного комплекса в фотографии. Чтобы закрепить фотографическое изображение на плёнке, из неё надо удалить светочувствительные соли – галогениды серебра. Это непросто, так как они растворимы. Самые первые «фотоматериалы» были изготовлены Карлом Шееле и включали хлорид серебра. Для их закрепления использовался раствор аммиака. Позже Луи Дагер изобрёл светочувствительные материалы на основе иодида серебра; для их закрепления понадобилось использовать раствор тиосульфата натрия.

Вывод: Использование данных комплексов основано на устойчивости соединений, способных к диссоциации.

д) Использование красной кровяной соли и «берлинской лазури» в качестве красящего вещества. В 18 в. вместо очень дорогого ультрамарина художники стали использовать яркую и устойчивую синюю краску – «берлинскую лазурь». Её получали взаимодействием красной кровяной соли с FeSO_4 . $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{FeSO}_4 = \text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{SO}_4$. Сейчас она применяется как синий пигмент с торговым названием «милори».

Вывод: Использование комплексов в качестве красителей основано на диссоциации и реакции обмена с образованием устойчивых комплексных ионов.

е) Использование хлорида гексааквакобальта II для измерения влажности воздуха. (Прил. 2) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ (розовый) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (голубой)

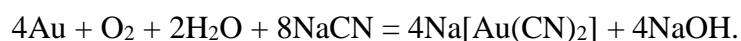
Это свойство солей можно использовать для измерения проницаемости тонких плёнок газами, где используется серебро, которое наносится на пластинку. На неё накладывается исследуемая плёнка и помещается в атмосферу с сероводородом. Чем сильнее чернеет серебряный слой, тем легче газы проходят сквозь плёнку. Можно использовать более дешёвые металлы. Комплексные соли кобальта или хрома, которые при поглощении влаги приобретают другие тона. На основе этого свойства мной изготовлен гидрометр (Прил. 2), который можно использовать для определения влажности воздуха, воды в бензине.

Вывод: Используется гидратная изомерия комплекса. При повышении влажности воздуха бумажка, смоченная раствором розовеет, при понижении - синееет.

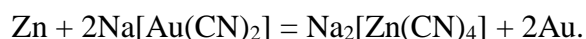
з) различная окраска аквакомплексов металлов используется в аналитической химии для определения ионов.

Применение комплексных соединений в промышленности

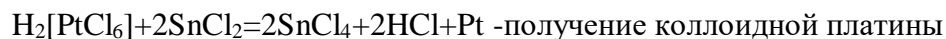
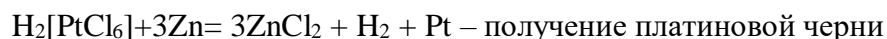
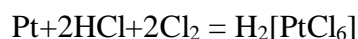
- Гальванические покрытия – защита одного металла другим. Например, медное покрытие крепко соединяется с железом, если использовать в процессе комплексные соединения (Прил.1).
- Электролитическое получение металлов. Например, алюминий в расплаве криолита образует комплекс $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Из расплавов соединений комплексных солей получают такие металлы, как Nb, Tl, Th, Mg.
- Защита металлов от коррозии. Ингибиторы – комплексные соли, где лигандами выступают и органические вещества.
- Аналитическая химия. Многие индикаторы (например, кислотный хромовый черный специальный (эриохром черный Т) и реактивы, которые помогают распознать вещества, ионы и их заряды – комплексные соединения.
- Получение металлов. Например золота по методу русского инженера П.Багратиона: золотой песок растворяется в растворе цианида натрия (NaCN) в присутствии кислорода и воды, потому что образуется очень устойчивое комплексное соединение золота:



Из полученного комплекса золото вытесняют цинком:



- Для получения чистых железа, никеля, кобальта используют термическое разложение карбониллов металлов.
- Синтез многих лекарственных препаратов, витаминов, биодобавок и многих других веществ связан с комплексными соединениями.
- Комплексы используются в изготовлении платиновых катализаторов.



- Комплексонометрия применяется в анализе лекарственного сырья, питьевых, минеральных и сточных вод.

Заключение.

1. Изучена координационная теория Вернера, в развитие которой внесли вклад: Тассэр, И.Я. Берцелиус, Т. Грэм, К.К.Клаус, Т.В. Бломстранд, А. Вернер, Л.А. Чугаев.

2. На основе экспериментальных исследований $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ установлена формула, соответствующая теории Вернера, что подтверждает её правильность.

3. На основе экспериментальных исследований химических свойств комплексных соединений была выявлена зависимость их от строения:

а) на основе строения аммиаката серебра установлено, что комплексам свойственна диссоциация по типу слабых электролитов

б) строение комплексных соединений хлорида хрома III показало о наличии гидратной изомерии

в) комплексным характерен гидролиз, что подтверждает строение хлорида гексааквакобальта

г) октаэдрическая конфигурация с различным числом d-электронов даёт различное окрашивание комплексных солей в растворах

4. Эффективное использование комплексных соединений в различных областях науки и техники связано с изучением их строения и химических свойств, выявлении зависимости химических свойств от строения, что можно показать на примере следующих комплексных соединений:

Строение	Свойства	Применение
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	диссоциация по типу слабого электролит	восстановление Ag (гальванопластика, изготовление зеркал)
$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$	диссоциация по типу слабого электролита	извлечение золота из руд
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	устойчивость комплексного иона	чистка металлов и растворения ацетатного волокна
$[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]\text{I}_3$	устойчивость комплексного иона и диссоциация,	закрепление фотографий
$\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$	устойчивость комплексного иона и диссоциация	красящее вещество
$\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$	гидролиз	извлечение Pt,
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	изомерия	измерение влажности

Выводы: проведя анкетирование, мы выяснили недостаточные знания школьников по теме. Подготовили материал по теме и презентацию, предложили их нашим учащимся.

Изучив источники, проведя эксперименты (Прил. 3), мы утвердились в том, строение комплексов соответствует основным положениям теории Вернера.

Экспериментальные исследования выявили зависимость свойств комплексных солей от их строения: диссоциацию, изомерию, гидролиз, окраску ионов.

Выдвинутая нами гипотеза подтверждена: эффективность практического использования комплексных соединений основана на их свойствах.

Источники:

1. Аликберова Л.Ю. Стёпин Б.Д. «Занимательные задания и эффектные опыты по химии» Дрофа. М. 2006г.
2. Аликберова Л.Ю. Рукк Н.С. «Полезная химия: задачи и истории» М. Дрофа 2006г.
3. Бетанели В.И. Лисичкин Р.В. «Химики изобретают» М. Просвещение 1990г.
4. Глинка Н.Г. «Общая химия» Ленинград. 1984г
5. Егоров А.С. Чернышов В.И. «Химия. Пособие – репетитор. М. «Ростов на Дону» 1997г.
6. Мельников В.П. Трифонов Д.Н. «Я иду на урок химии» М. «Первое сентября» 2000г
7. Савич Т.З. «Изучение факультативного курса химии металлов» М.
8. «Просвещение» 1972г.
9. Сурин Ю.В. «Методика проведения проблемных опытов по химии» М.
10. «Школа – Прессе» 1998г.
11. А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова. Общая химия: учебник / - 2012.
12. <https://him.1sept.ru/article.php?ID=200800810>
13. https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%BD%D1%8B%D0%B5_%D1%81%D0%BE%D0%B5%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F
14. http://www.alhimik.ru/compl_soed/gl_3.htm
15. <https://www.ngpedia.ru>
16. Гузей Л.С., Суровцева Р.П. Учебник. Химия. 10 класс. М.: Дрофа, 2002г.
17. Николаев Л.А. Металлы в живых организмах. М.: Просвещение, 1983г.
18. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1987г.
19. Хомченко Г.П. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1978г.
20. Гликина Ф.Б., Ключников Н.Г. Химия комплексных соединений. М.: Просвещение, 1982г.
21. Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1991г.

Приложение 1. Применение комплексных соединений

Гальванические покрытия – защита одного металла другим. Например, медное покрытие крепко соединяется с железом, если использовать в процессе комплексные соединения.

Электролитическое получение металлов - например, алюминий в расплаве криолита образует комплекс гексафторалюмината натрия. Из расплавов соединений комплексных солей получают такие металлы, как магний, ниобий, таллий, и др.

Защита металлов от коррозии – ингибиторы - комплексные соли, где лигандами выступают и органические вещества.

Аналитическая химия – многие индикаторы (например, кислотный хромовый черный специальный (эриохром черный Т) и реактивы, которые помогают распознать вещества, ионы и даже заряды ионов - комплексные соединения. Желтая кровавая соль ($K_4[Fe(CN)_6]$) служит реагентом на катионы железа Fe^{3+} , а красная кровавая соль ($K_3[Fe(CN)_6]$) реагентом на катионы железа Fe^{2+} .

Биорегуляция - это новое научное направление, позволяющее регулировать направление и интенсивность биохимических процессов, что можно широко использовать в медицине, животноводстве и растениеводстве. Оно связано с разработкой способов восстановления физиологической функции организма с целью профилактики и лечения заболеваний и возрастных патологий. Комплексоны и комплексные соединения на их основе можно отнести к перспективным биологически активным соединениям. Изучение их биологического действия в хроническом эксперименте показало, что химия дала в руки медиков, животноводов, агрономов и биологов новое перспективное средство, позволяющее активно воздействовать на живую клетку, регулировать условия питания, рост и развитие живых организмов.

Комплексные соединения являются активными регуляторами свободнорадикальных процессов, системой утилизации активных форм кислорода, перекиси водорода, окислителей, радикалов и участвуют в окислении субстратов, а также в поддержании антиокислительного гомеостаза, в защите организма от окислительного стресса. Их ферментативное действие на биосистемы аналогично ферментам (цитохромам, супероксиддисмутазе, каталазе, пероксидазе, глутатион-редуктазе, дегидрогеназам). Все это указывает на высокие антиоксидантные свойства комплексонов переходных элементов.

Приложение 2. Опыты, которые мы демонстрируем

Опыт 1. Образование аквакомплекса.

Шпатель безводного сульфата меди поместить в пробирку и по каплям добавлять воду. Наблюдать происходящие изменения. Составить химические уравнения протекающих процессов ($\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Опыт 2. Разрушение аквакомплекса.

Шпатель гептагидрата сульфата никеля (никелевого купороса) поместить в пробирку. Пробирку закрепить в штативе и сначала осторожно, а затем интенсивно нагреть на открытом пламени. Отметить изменения цвета соли. Зная, что на первом этапе удаляется одна молекула воды, а на втором шесть, составить уравнения реакций ($\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{SO}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$).

Опыт 3. Образование аммиакатов.

К раствору сульфата меди, полученному в первом опыте, добавить 5 - 6 капель раствора аммиака. Наблюдать изменение окраски. То же проделать с раствором сульфата никеля. Составить уравнение реакции ($\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$).

Опыт 4. Разрушение аммиаката.

К раствору, содержащему аммиакат меди, полученный в предыдущем опыте, добавить несколько капель разбавленной серной кислоты до изменения окраски раствора. Составит уравнения реакций и объяснить происходящие изменения ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

Опыт 5. Получение полигалогенида. 2-3 кристаллика йода поместить в пробирку и добавить в нее 2 капли воды. Что происходит? Добавить в пробирку 5-6 капель раствора йодида калия и перемешать. Наблюдать происходящие изменения, составить уравнение реакции ($\text{KI} + \text{I}_2 \rightarrow \text{KI}_3$, или $\text{KI} + \text{I}_2 \rightarrow \text{K}[\text{I}_2]$).

Опыт 6. Влияние иона металла на окраску комплекса.

Шесть цилиндров, соли по 0,2 грамма марганца (II), железа (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка, вода, шпатель.

Приготовить растворы солей и перемешать шпателем, наблюдать окраски растворов.

Опыт 7. Восстановление серебра (реакция «серебряного зеркала»).

Пробирку промыть раствором соды, затем дистиллированной водой. Держа пробирку вертикально, внести 2 капли аммиачного раствора оксида серебра и уксусного альдегида, слегка нагреть на слабом пламени. Путём вращения пробирки в наклонном положении можно увеличить поверхность зеркального слоя. Аммиачный раствор нужно готовить так: к 2 %

раствору нитрата серебра прилить несколько капель 5 % водного раствора аммиака до появления мутного колючка. Если при встряхивании оно не исчезает нужно добавить ещё каплю раствора аммиака.

Опыт 8. Методика изготовления фотографии без фотобумаги.

Необходимые реактивы: хлорид железа (II, III), лимонная кислота, нашатырный спирт, красная кровяная соль, бумага. Приготовить железо – аммонийную соль, смешав равные количества лимонной кислоты, хлориды железа (II, III), нашатырный спирт, красную кровяную соль. Обработать этим раствором бумагу. На неё разложить предметы, изображения которых хочется получить, выдержать бумагу на солнечном свете 10 минут и опустить в воду. После проявления получаются белые силуэты на синем фоне.

Опыт 9. Методика изготовления гигрометра.

Гигрометр - это прибор для определения влажности воздуха. Он тоже помогает предсказывать погоду: влажность увеличивается перед дождём. Такой прибор можно приготовить так: широкую стеклянную трубку диаметром 2-3 см закрывают с одной стороны пробкой, к которой внутри трубки на проволочке прикрепляют полоску фильтровальной бумаги, смоченной водным раствором хлорида кобальта и высушенной на воздухе. Трубку подвешивают на наружную стену дома пробкой вверх. Чем больше влажность воздуха, тем ярче розовая окраска бумаги; в сухом воздухе бумага обесцвечивается и даже синееет.

Применение данного прибора основано на гидратной изомерии комплекса.

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – фиолетовый

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ - светло – зелёный,

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ – тёмно – зелёный.

Приложение 3. Фотографии автора

