|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *логотип -1501ч-б* | **Департамент образования города Москвы**  **Государственное бюджетное образовательное учреждение города Москвы** | gerbmoscow2 |
| **МНОГОПРОФИЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ ЛИЦЕЙ № 1501**  *X* *Городская научно-практическая техническая конференция школьников* «Исследуем и проектируем» (место проведения Многопрофильный технический лицей №1501)  «Комплексные соединения»  Автор: Кубышев Константин Александрович  Класс: 11 - 2  Научный руководитель:  Николаев Игорь Анатольевич,  Учитель химии лицея №1501  г. Москва  2012—2013 учебный год | | |

**Содержание**

[1. Введение 3](#_Toc351323803)

[2. Понятие о комплексных соединениях. Теория Вернера 3](#_Toc351323804)

[3. Строение. Комплексообразование 4](#_Toc351323805)

[4. Координационное число 5](#_Toc351323806)

[5. Номенклатура 6](#_Toc351323807)

[6. Классификация 7](#_Toc351323808)

[7. Многочисленность комплексных соединений. Использование 7](#_Toc351323809)

[8. Альтернативная фотография. Виды 8](#_Toc351323810)

[9. Цианотипия 8](#_Toc351323811)

[10. Практическая часть 9](#_Toc351323812)

[11. Заключение 11](#_Toc351323813)

[12. Список литературы 13](#_Toc351323814)

## **Введение**

Это самый многочисленный класс неорганических соединений. Изучение которых началось в конце 19 века. Появившиеся новые представления о валентности легли в основу теории комплексных соединений, предложенной в 1893 г. профессором Цюрихского университета Альфредом Вернером (1866-1919) и получившей название координационной теории.

В своей теории Вернер разделил все неорганические вещества на так называемые соединения первого и высшего порядка. К соединениям первого порядка он отнес достаточно простые по своей структуре вещества, такие как H2O, NaCl, PCl3 и многие другие. Соединениями высшего порядка ученый предложил считать продукты взаимодействия между собой соединений первого порядка — кристаллогидраты, аммиакаты, полисульфиды, двойные соли, а также комплексные соединения.

## **Понятие о комплексных соединениях. Теория Вернера**

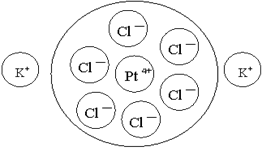
Комплексные соединения (они же координационные соединения) – это молекулярные соединения определенного состава, образование которых из более простых молекул не связано с возникновением новых электронных пар. В большинстве случаев комплексные соединения образуются при взаимодействии веществ в водных растворах. Но иногда образование комплексных соединений может происходить и в других условиях. Например, безводный хлорид кальция непосредственно соединяется с аммиаком, превращаясь в комплексную соль [Ca (NH3)8] Cl2.

Вот некоторые положения теории А. Вернера:

1. Комплексными соединениями называются соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома, окруженного лигандами(атом, ион или молекула, связанные с центром).
2. Комплексные соединения можно рассматривать как сложные соединения высшего порядка, состоящие из простых молекул способных к самостоятельному существованию в растворе.

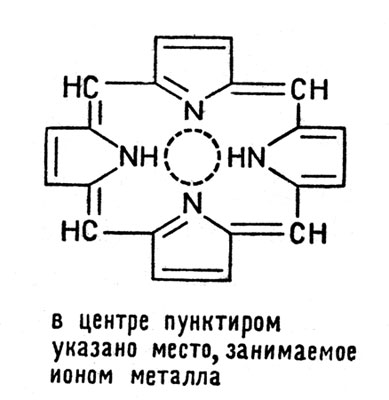
Согласно теории в молекуле любого комплексного соединения один из ионов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется комплексообразователем. Вокруг него в непосредственной близости расположено или координировано некоторое число противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул, называемых аддендами и образующих внутреннюю координационную сферу соединения. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя внешнюю координационную сферу.

## **Строение. Комплексообразование**

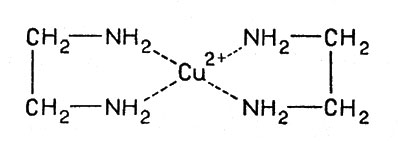
****

*Рис. 1 - Комплексная соль.*

На рисунке 1 видно, что в соли К2[РtCl6] комплексообразователем является ион Pt4+, адденды – ионы Cl-, а внешняя координационную сферу составляют ионы К+. В квадратных скобках указывается комплексообразователь с аддендами. Вот другие примеры комплексных соединений:

**

*Рис. 2 - Соединение железа и магния.*

*  
Рис. 3 - Соединение иона меди с молекулами этилендиамина.*

Существовало две теории о том, как образуются комплексные соединения. Первая теория была предложена немецким ученым Вальтером Косселем. Согласно ей образование комплексного соединения происходит за счет кулоновского притяжения частиц и их поляризации. Например, при взаимодействии аммиака с соляной кислотой ион водорода одновременно притягивается и ионом хлора и азотом аммиака. Так как притяжение азотом выражено более сильно, образуется соль аммония с катионом NH4+ и анионом Cl —, на которые она и распадается в растворе. Недостаточность такого представления для объяснения образования NH4Сl вытекает из того, что азот аммиака имеет меньший отрицательный заряд, чем ион хлора, и деформируемость молекулы NH3 меньше, чем этого иона. Следовательно, протон должен был бы прочнее связываться с Cl-, чем с азотом аммиака.

Другая теория была высказана Льюисом и развита Невилом Сиджвиком. В его основе лежит существование донорно-акцепторной связи. Это означает, что атом, имеющий свободную пару электронов, может использовать её для связи с другими частицами. А другой атом может пополнять свой электронный уровень за счет свободной пары другого атома. Атомы первого типа называются донорами, а атомы второго типа – акцепторами.

Образование NH4Сl происходит как раз за счет свободной пары атома азота, так как он является лучшим донором чем атом хлора.

Рассмотрим образование соли К2[РtCl6]. Она является продуктом реакции хлорида платины (РtCl4) и хлорида калия (КCl). Со стороны иона платины (Pt4+) действует сила притяжения на ионы хлора, которые находятся в соединении с калием, таким образом образуется ион [PtCl6]2-. Затем два иона К+ присоединяются во внешнюю сферу [PtCl6]2- и образуется комплексное соединение К2[РtCl6].

## **Координационное число**

Общее число нейтральных молекул и ионов, связанных с центральным ионом в комплексе, называется координационным числом комплексообразователя.

В химии комплексных соединений оно играет такую же роль, как и число валентных единиц у атома и является таким же основным его свойством, как и валентность.

Например, в приведенной выше соли K2[PtCl6] координационное число

комплексообразователя, то есть иона четырехвалентной платины, равно шести. Величина координационного числа определяется главным образом размером, зарядом и строением электронной оболочки комплексообразователя. Наиболее часто встречается координационное число шесть, например: у железа, хрома, цинка, никеля, кобальта, четырехвалентной платины. Координационное число четыре свойственно двухвалентной меди, трехвалентному золоту, двухвалентной ртути, кадмию. Иногда встречаются и другие координационные числа, но значительно реже (например, два для серебра и одновалентной меди). Подобно тому как валентность элемента далеко не всегда проявляется полностью в его соединениях, так и координационное число комплексообразователя иногда

может оказаться меньше обычного. Такие соединения, в которых характерное для данного иона максимальное координационное число не достигается, называются координационно-ненасыщенными. Среди типичных комплексных соединений они встречаются редко.

Заряд комплексного иона равняется алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов. Входящие в состав комплекса электронейтральные молекулы не оказывают никакого влияния на величину заряда. Если вся внутренняя координационная сфера образована только нейтральными молекулами, то заряд комплексного иона равен заряду комплексообразователя.

О заряде комплексного иона можно также судить по зарядам ионов, находящихся во внешней координационной сфере. Так Например, в соединении K4[Fe(CN)6] заряд комплексного иона [Fe(CN)6] равен минус четырем, так как во внешней сфере находятся четыре положительных однозначных иона калия, а молекула в целом электронейтральна. Отсюда в свою очередь легко определить заряд комплексообразователя, зная заряды остальных содержащихся в комплексе ионов.

## **Номенклатура**

Основа номенклатуры была разработана Вернером. В соответствии с ней сначала называется катион, затем анион. Нейтральный лиганд называют так же, как и молекулу, а к лигандам – анионам добавляют в конце суффикс – «О». Для координированной молекулы воды также на конце употребляют суффикс – «О» (акво–). Для обозначения числа одинаковых лигандов во внутренней сфере комплекса в качестве приставки перед названием лигандов используют греческие числительные ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д. Приставку моно – не употребляют. Примеры:

1. [Co(NH3)6] Cl3 – гексамминкобальта (III) хлорид;
2. [Co(CH3NH2)5Cl] Cl2 – пентаметиламинхлорокобальта (III) хлорид;
3. [Co(NH3)5H2O ] Cl3 – аквопентамминкобальта (III) хлорид.

Если комплексный ион является анионом, то его латинское название имеет окончание «ат»:

1. (NH4)2[PdCl4] – аммоний тетрахлоропалладат (II);
2. K[PtNH3Br5] – калий пентабромамминплатинат (IV).

## **Классификация**

Комплексные соединения разделяют на два класса:

1. Однородные.
2. Неоднородные.

К первым относят соединения, во внутренней сфере которых располагаются только одинаковые лиганды. А к неоднородным – во внутренней сфере которых есть несколько типов лиганд. Существует и другая классификация:

1. По принадлежности к определенному классу соединений:
2. Комплексные кислоты (H2[SiF6]);
3. Комплексные основания ([Ag(NH3)]OH;
4. Комплексные соли (K3[Fe(CN)6]).
5. По природе лиганда:

К данной классификации относятся: аквакомплексы, аммиакаты, гидрокомплексы и другие.

1. По знаку заряда комплекса:
2. Катионные – в комплексе только катионы;
3. Анионные – в комплексе только анионы;
4. Нейтральные – Заряд комплекса равен 0.

## **Многочисленность комплексных соединений. Использование**

Среди комплексных соединений наиболее распространенными являются соединения аквокомплексов, цианидных комплексов, гидроксокомплексов и нитритных комплексов со щелочными и щелочноземельными металлами, такими как кальций, натрий, алюминием, с железом, с медью, а также с аммонийным комплексом.

Одним из самых активных комплексообразователей является алюминий.

Далее стоит рассмотреть соединения вида М[Al(SO4)2], где М – одновалентный металл. Такие соли называют квасцами. Они используются при крашении тканей в качестве протравы, в кожевенной промышленности для дубления кож, в бумажной — при проклеивании бумаги. В медицине квасцы используются как наружное вяжущее средство для остановки кровотечения при мелких порезах.

## **Альтернативная фотография. Виды**

Альтернативная фотография – это, как явствует из названия, альтернатива. Альтернатива современной фотографии. Альтернативными можно назвать большую группу процессов создания изображений, объединенных только тем, что получаемые в результате отпечатки не похожи ни на пленочные, ни на цифровые. Но между собой они отличаются достаточно сильно не только по внешнему виду отпечатка, но и по своей химической природе.

Бывают процессы печати, основанные на светочувствительности некоторых металлов:

1. Серебро (соляная печать);
2. Железо (цианотипия, каллитипия);
3. Платина (платинотипия).

Существуют пигментные процессы:

1. Карбомасляный процесс;
2. Бромойль;
3. Гуммиарабик.

## **Цианотипия**

Цианотипия – один из первых способов фотографической печати, главной особенностью которого является яркий насыщенный синий цвет изображения. Изобрел этот процесс английский ученый Джонатан Гершель. В июне 1842 года он прочитал доклад «О действии лучей солнечного спектра на растительные красители, а также о некоторых новых фотографических процессах». Ближе к концу доклада он описал простой и надежный способ получения позитивного изображения, основанный на чувствительности к свету солей железа – цианотипию. Однако сначала ее использовали не в фотографии, а для копирования различных изображений. Так британский биолог Анна Аткинс в 1843 году выпустила первую в мире книгу, в которой использовались фотографии растений, выполненные цианотипией. В первой половине XX века процесс стал популярен в кругу технических специалистов, делавших крупномасштабные копии своих чертежей. Цианотипия получила широкое распространение благодаря своей простоте и дешевизне, но все-таки она играла второстепенную роль, так как было невозможно увеличить размер получаемой фотографии.

## **Практическая часть**

Главной задачей является создание фотографии в цианотипии. Для выполнения этой работы понадобились следующие предметы:

1. Цитрат железа(III) аммоний:

|  |
| --- |
| [Цианотипия (Cyanotype)](http://www.pinhole.ru/images/stories/altproc/cyanotype/01.jpg)  Рис. 4 |

1. Ферроцианид калия:

|  |
| --- |
| [Цианотипия (Cyanotype)](http://www.pinhole.ru/images/stories/altproc/cyanotype/02.jpg)  Рис. 5 |

1. Склянки из темного стекла:

[](http://www.pinhole.ru/images/stories/altproc/cyanotype/04.jpg)

Рис. 6

1. Источник ультрафиолетового света;
2. Красная лампа;
3. Бумага акварельная (плотность 200 г/см3, 280 г/см3, 300 г/см3);
4. Негатив.

**Ход работы:**

1. Сначала из реактивов делаем два раствора:

Раствор №1

* Железо лимонноаммиачное 25 г;
* Вода 100 мл;

Раствор №2

* Калий феррицианид 10 г;
* Вода до 100 мл.

1. Смешиваем равные доли обоих растворов и с помощью кисти наносим раствор на бумагу при свете красной лампы.
2. После нанесения раствора сушим в *абсолютно* темном месте, затем наносим второй слой на бумагу и опять сушим в темном месте.
3. Далее приступаем к экспонированию: на бумагу кладем негатив, сверху плотно прижимаем стеклом и подвергаем эту конструкцию ультрафиолетовому облучению. Это занимает около одного часа.
4. Далее следует промывка в растворе лимонной кислоты для вымывания непрореагировавших солей железа. Опускаем лицом вниз и промываем до тех пор, пока не уйдет желтая окраска воды. Это займет минуты три. Лимонная кислота нужна для увеличения контрастности изображения.
5. После промывки опять сушим бумагу и получаем требуемое изображения.

**Вывод:** все проделанные действия привели к тому, что удалось сделать фотографии в цианотипии и опытным путем установлено, что лучше использовать бумагу плотностью 220-280 г/см3.

Но что же происходит с точки зрения химических реакций? В основе цианотипии лежит способность трёхвалентного железа под действием ультрафиолетового света восстанавливаться до двухвалентного. Конечно же, происходит это не само по себе, а когда железо находится в определённых соединениях. Изначально процесс проводился на лимонноамиачном железе, а проявителем выступала красная кровяная соль. Сегодня чаще применяют не цитраты, а оксалаты железа (то есть соли железа не лимонной, а щавелевой кислоты), поскольку они дают лучшую чувствительность. Поэтому рассмотрим процессы взаимодействия именно оксалатов железа и гексацианоферрата калия.

Схема №1:

|  |
| --- |
| 2(NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃] + hν → (NH₄)₂[Fe(C₂O₄)₂] + (NH₄)₂С₂O₄ +CO₂ |

На схеме №1 видно, как под действием ультрафиолета железо (+3) переходит в железо (+2). Полученное соединение сразу реагирует с гексацианоферратом калия (схема №2).

Схема №2:

|  |
| --- |
| (NH₄)₂[Fe(C₂O₄)₂] + K₃[Fe(CN)₆] → (NH₄)₂С₂O₄ +K₂С₂O₄ + Fe₃[Fe(CN)₆]₂ |

Последнее вещество Fe₃[Fe(CN)₆]₂ - это турнбулева синь известная также как Берлинская лазурь. Она-то и дает тот синий отпечаток, который и нужен при выполнении фотографии в цианотипии. Это соединение не растворяется в воде, поэтому при промывке изображение не смывается.

## **Заключение**

Химия комплексных соединений одна из сложных и интересных разделов химии. Как уже было сказано комплексные соединения широко используются в жизни людей, для фотографии же эти соединения играют очень важную роль. Зачем нужна альтернативная фотография? Альтернативные процессы предоставляют прекрасную возможность создавать работы, не похожие ни на что другое, включая цифровую обработку изображения.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| [Ялта](http://x32.in.ua/wp-content/uploads/2012/12/032.jpg) | [Ялта](http://x32.in.ua/wp-content/uploads/2012/12/029.jpg) | [Молния](http://x32.in.ua/wp-content/uploads/2012/12/033.jpg) |

Рис. 8

На рисунке 8 некоторые фотографии выполненные в цианотипии.

## **Список литературы**

Для выполнения данной работы мною были использованы нижеперечисленные источники информации:

* 1. Журнал «Фотомастерская», 12-ый номер 2010-ого года, 1-ый номер 2011г.
  2. Интернет-сайты: www.wikipedia.ru, http://x32.in.ua, www.pinhole.ru.
  3. Некрасов В.В. Основы общей химии т.1. — Москва: Изд. «Химия», 1973г.
  4. Некрасов В.В. Основы общей химии т.2. — Москва: Изд. «Химия», 1973г.
  5. Энциклопедия для детей т. Химия. — Москва: Изд. «Аванта плюс», 2000г.