Южный Федеральный Университет

Химический факультет

Кафедра общей и неорганической химии

Курсовая работа

Тема: "Получение пурпуреосоли. Аммиакаты кобальта (III)"

Выполнила:

Тарасова Дарья Александровна

Научный руководитель:

Копытин Андрей Юрьевич

Ростов на Дону

2009 год

Содержание

Введение

Получение пурпуреосоли

Соединения гексаминового типа

Соединения ацидопентаминового типа

Соединения диацидотетраминового типа

Механизм замещения реакций комплексов кобальта (III)

Геометрическая изомерия

Приложение

Заключение

Список использованной литературы

Введение

Подразделение всех химических соединений на так называемые простые, или атомные, и комплексные, или молекулярные наметилось, наметилось после создания учения о валентности и внедрения в химию структурных представлений Бутлерова. Основополагающие представления о свойствах и строение комплексных соединений ввел в 1893 году Альфред Вернер. На основе созданной им координационной теории была предложена масса определений комплексных соединений: О. Е. Звягинцев высказал мнение, что в определение комплексов должно быть подчёркнуто наличие в них центрального атома. О. Гейн в своей монографии называет комплексные соединения как частный случай соединений высшего порядка Кальвин и Мартел называют комплексным или координационным соединением продукт сочетания металла с донором электронов. Б. Ф. Ормонт считает комплексными соединениями те соединения, в растворах которых концентрация ионов, входящих в состав комплексного иона, исчезающее мала по сравнению с концентрацией последнего . Менделеев пишет, что нельзя отделять молекулярные соединения от атомных, потому прежде всего, что нет возможности установить ограниченную атомность элементов, а прочность соединений есть дело изменчивое до того, что резкой границы между прочными и не прочными соединениями положить нельзя. Таким образом собрав воедино все предложенные выше определения и некоторые другие можно ввести следующее понятие; Комплексными соединениями называются определенные молекулярные соединения, при сочетание компонентов которых образуются положительно и отрицательно заряженные сложные ионы, способные к существованию как в кристалле, так и в растворе. Частным случаем такого заряда может быть нулевой.

Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ. К ним принадлежат многие элементоорганические соединения связывающие неорганическую и органическую химию. Многие комплексные соединения –витамин В12,синтезированный М.А. Азизовым в 50-х годах, и представляющий собой комплексное соединение кобальта с амидом никотиновой кислоты, гемоглобин, хлорофилл и другие – играют большую роль физиологических и биохимических процессах. Комплексные соединения играют огромную роль в производстве, фармацевтике, изучение и углубление процессов катализа, открывают новые методы выделения, отчистки и обнаружения ряда металлов, занимают важное место в химии переходных, платиновых металлов и лантаноидов. Исследование свойств и пространственного строения комплексных соединений оказалось чрезвычайно плодотворным для кристаллохимии, изучающей зависимость физико-химических свойств веществ от структуры, образуемых ими кристаллов, породило новые представления о природе химической связи, К ценным результатам привело применение комплексных соединений в аналитической химии.

Соли многих металлов способны соединяться с аммиаком, причем редко хорошо кристаллизуются. Подобные соединения кобальта, о которых идет речь в данной работе, очень разнообразны, сравнительно прочны, очень типичны и названы. Именно они в силу этих качеств сыграли огромную роль в становление химии координационных соединений, при их исследовании, в частности, были установлены основные принципы координационной теории. Получен целый ряд соей типа МX3.n NH3,где М - атом кобальта. Кобалтамминовые соли разнообразно окрашены и имеют соответствующие специфические названия, между ними существуют классы.

В данной работе будут рассмотрены некоторые классы координационных соединений Co (III), реакции свойственные им и имеющие отношения к проведенной работе.

Получение пурпуреосоли

Получение делится на 2 этапа:

На первом кобальт переводится в раствор, при этом образуется аквакомплекс кобальта 2. Потом к раствору приливаем раствор аммиака,при этом в начале образуется гидроокись кобальта 2,которая быстро растворяется в избытке аммиака, переходя в гексоаммиакат. Дальше кобальт окисляем пропусканием воздуха в течение трех часов или приливаем перекись водорода. Окисление проводится после замены лигандов, так как аммиакаты кобальта 2 и 3 различаются по кинетической и термодинамической устойчивости.

На втором этапе производится отчистка, так как наряду с необходимым веществом образуются сопутствующие продукт ы, которые разрушаются при нагревание в избытке хлорида аммония. После этого в растворе остается частично осажденный тетроаминокобальтохлорид, который,при нагревание растворяем в концентрированной соляной кислоте и кипятим в течение часа при этом один хлорид анион вводится во внутреннюю координационную сферу. Завершает всё является отчистка.

Если растворить пурпуреосоль в воде и начать испытывать раствор с помощью частных реакций на отдельные могущие присутствовать в растворе компоненты, то оказывается, что с помощью обычных качественных реакций в растворе ни аммиака ни ионов кобальта обнаружить не удается. Если же прилить туда раствор нитрата серебра, то как и ожидается выпадет осадок хлорида серебра, но сравнивая количество осадка выпавшего в этом с количеством осадка выпавшего, при добавление такого же объема нитрата серебра выясняется, что в случае пурпуреосоли выпадает лишь 2/3 от количества осадка выпавшего в случае лутиосоли. На основание этого можно сделать вывод что 3 кислотный остаток находится в составе комплексного катиона, будучи связан неионогенно. При сопоставление данных, полученных при изучение реакций двойного обмена, в которых участвует пурпуриосоль, приводит к выводу что эта соль распадается на три иона. Этот вывод полностью подтверждается на основание измерения молекуляной электропроводности. Все это доказывает принадлежность пурпуреосоли к соединениям ацидопентаминового типа. Чтобы при действие аммиака, амина или какой-нибудь нейтральной молекулы на соль какого-нибудь металла мог получиться ацидопентамин, нужно чтобы исходная соль металла характеризовалась наличием неионогенной связи между металлом и кислотным остатком, поэтому аципентамины характерны только для металлов, обладающих выраженной особенностью к комплексобразованию.

Соединения гексаминового типа

При рассмотрении исходного соединения [Co(NH3)6]Q3, следует указать, что это соединение является типичным представителем многочисленной группы комплексов общей формулы [МеА6]Хп. В этой формуле Me обозначает ион металла, А — нейтральную молекулу, которая может играть в соединении ту же роль, что и аммиак, X — одновалентный кислотный остаток, п — валентность (заряд) иона металла.

Подобные соединения называются соединениями гексаминового типа (т. е. соединениями, содержащими шесть нейтральных молекул аммиака, аминов или им подобных молекул на один атом металла). Учитывая возможность варьирования в только что приведенной общей формуле соединений этого типа как X, так и А и, наконец, Me, можно легко прийти к заключению, что соединений гексаминового типа должно быть много.

Действительно, прежде всего нужно указать на то, что наряду с хлоридом [Go(NH3)6]Gl3 известны также бромид [Co(NH3)6]Br3, нитрат, сульфат, хлороплатинат, оксалат и многие другие соли, содержащие комплексный ион [Go(NH3)6]3+. Те соли, анионы которых бесцветны, окрашены в характерный желтый цвет, который и дал повод назвать эти соединения лутеосолями.

Известен также ряд солей, в которых молекулы аммиака целиком или частично замещены другими нейтральными молекулами, связанными с ионом Со3+. Так, известен ряд солей, в которых все шесть молекул аммиака заменены молекулами гидроксиламина.

Соли эти имеют состав [Co(NH2OH)6]X3. Они также окрашены в желтый цвет и химически совершенно аналогичны солям [Co(NH3)6]X3.

Хорошо изучены производные кобальта, в которых аммиак заменен этилендиамином. Содержащий две группы NH2 этилендиамин по своей способности к комплексообразованию эквивалентен двум молекулам аммиака. Ввиду этого каждая молекула этилендиамина замещает две молекулы аммиака и максимальное число молекул этилендиамина, могущее присоединиться к атому кобальта, равно трем. Так как этилендиамин весьма склонен к комплексообразованию, то соответствующие соли легко получаются при действии этилендиамина на ряд солей кобальта. В частности, соли состава [СоЕп3]Х3 могут быть легко синтезированы при действии этилендиамина на описываемые далее хлоропентамины кобальта в соответствии с уравнением:

[Co(NH3)5Cl]Cl2 + ЗЕn = [СоЕп3]С13 + 5NH3

Соли состава [СоЕп3]Х3 могут быть также получены при окислении кислородом воздуха растворов хлорида кобальта, содержащих избыток этилендиамина. Состав комплексного иона и тип ионного распада комплексной соли устанавливаются такими же методами, что и в случае солей состава [Co(NH3)6]X3. Эти соли также окрашены в желтый цвет.

Молекулярная электропроводность хлорида [СоЕn3]С13 равна 352 при V = 1000 л и t = 25° С. Она заметно ниже, чем для [Co(NH3)6]Q3, но все же укладывается в пределы, характерные для солей, распадающихся на четыре иона.

Наряду с солями, в которых все шесть молекул аммиака заменены другими нейтральными молекулами, известны в большом количестве также соли, в которых с ионом металла одновременно связаны разные нейтральные молекулы. Так, здесь можно в качестве примера привести соли состава [CoEn2(NH3)2]X3, которые будут впоследствии подробно рассмотрены в связи с проблемой геометрической изомерии, а также соли состава [CoEn2NH3Py]X3. Число примеров здесь могло бы быть значительно увеличено.

Все до сих пор упоминавшиеся соли были производными трехвалентного кобальта. Однако известно большое число гексаминов, производящихся от других металлов. В частности, можно указать на гексамины трехвалентных хрома, иридия, родия, рутения, четырехвалентной платины, двухвалентных никеля, цинка, кадмия, меди, железа и др.

Значительная часть подобных продуктов обладает прочностью, достаточной для того, чтобы состав комплексного иона и тип ионного распада могли быть установлены методами, описанными выше. Так, в частности, это относится ко всем аммиакатам и аминатам тяжелых металлов, а также к производным мочевины и тиомочевины. Способы получения соединений гексаминового типа в принципе и сводятся к реакциям взаимодействия какой-либо соли данного металла с избытком компонента А. Так, гексамины ряда двухвалентных металлов могут быть получены взаимодействием солей соответствующих металлов со значительным избытком аммиака в водном растворе.

Последующее добавление какого-либо аниона, образующего сданным комплексным катионом трудно растворимое соединение, дает возможность выделить раствора соответствующую соль.

В подобных случаях состав выпадающего осадка будет в первую очередь определяться соотношениями растворимости. Гексамины хрома, родия, иридия, платины получаются с большим трудом в отличие от гексаминов двухвалентных металлов. Это объясняется тем, что в растворах солей этих металлов, очень склонных к комплексообразованию, меньше ионов металла, которые могли бы всту пать во взаимодействие с добавляемым компонентом А. В особенности это относится к солям металлов платиновой группы. В растворах солей этих металлов, являющихся исходным продуктом для получения гексаминов, ионы металла не просто гидратированы, как это имеет место для большинства двухвалентных металлов, но более или менее прочно связаны с кислотными остатками. Таким образом, для того чтобы гексамин мог образоваться, должна быть предварительно разорвана комплексная связь иона металла с анионами. Кроме того, очевидно, что при процессах получения гексаминов, связанных с разрушением исходных комплексных ионов, существенную роль играет прочность связи этих последних. Поэтому не безразлично, какое соединение данного тяжелого металла (платины, иридия, родия, хрома и т. п.) взять за исходное вещество для получения гексамина. Понятно, что надо брать такие соединения, в которых содержатся наименее прочные исходные комплексы.

И наконец, так же очевидно, что процессы, при которых присоединения молекул компонента А связано с оттеснением компонентов первоначального комплекса, вряд ли могут протекать совершенно гладко, с образованием только одного конечного продукта (в данном случае соединения гексаминового типа). Несомненно,, процесс замены первоначального компонента комплекса (например, иона хлора) молекулами компонента А (аммиака, амина, тиомочевины и т. д.) идет ступенчато, так что при таких реакциях следует, как правило, ожидать появления промежуточных продуктов, т. е. комплексов, в которых с ионом металла связаны как исходные компоненты, так и вновь внедряемые.

Учитывая, что при действии избытка А на соли тяжелых металлов, как правило, получаются смеси продуктов, соответствующие гексамины иногда приходится готовить не сразу, а в два или даже больше приемов. Так, разобранное нами выше соединение [Co(NH3)6]Q3, которое является только одним из многочисленных продуктов реакции окисления соединений двухвалентного кобальта в аммиачном растворе, обычно готовилось путем действия аммиака под давлением на предварительно приготовленную соль [Go(NH3)5 С1]С12 Реакция протекает согласно схеме:

[Co(NH3)5Cl]Cl2 + NH, = [Co(NH3)6]Cl3

За последние годы было довольно много работ, посвященных синтезу гексамминов Со (III) и Pt (IV). Я. Г Бьеррум показал, что гексаммин [ Co(NH3)6]Cl3 может быть получен и непосредственно при окислении кислородом воздуха раствора, содержащего СоС12, NH4C1 и NH3, если только добавить в раствор небольшое количество активированного угля в качестве катализатора. Гексаммин при этом может быть получен с выходом около 85%.

Гексаммины солей щелочных и щелочноземельных металлов, аммиакаты которых очень непрочны и разлагаются в водном растворе, как уже было указано во введении, могут быть получены в виде твердых фаз лишь при действии газообразного аммиака на твердые соли в отсутствие воды.

Сопоставляя сказанное, можно придти к заключению, что реакции получения гексаминов являются по существу не реакциями присоединения, но реакциями замещения. Чем менее прочна связь иона металла с теми заместителями, с которыми он связан в исходном соединении, и чем больше сродство иона данного металла Me к молекуле компонента А, тем легче может получиться требуемый гексамин. Чтобы сознательно подойти к выбору наилучших условий для синтеза того или иного гексамина, нужно иметь, хотя бы в общих чертах, характеристику способности данного металла к комплексообразованию с различными по своей химической природе компонентами А. Соединения гексоминного типа являются, как бы, придельным типом соединений, относящихся к категории аммиакатов, аминатов или двойных солей.

Соединения ацидопентаминового типа

При просасывании воздуха через раствор хлорида кобальта, к которому добавлен аммиак и хлорид аммония, образуется несколько продуктов. Один из этих продуктов — соль [Co(NH3)6]Q3 (лутеосоль) — уже был подробно рассмотрен. Далее, речь шла о розеосоли эмпирического состава СоС13 • 5NH3 • Н20 и о пурпуреосоли эмпирического состава СоС13 • 5NH3.

Соли эти могут быть отделены друг от друга на основании неодинаковой растворимости. Рассмотрим свойства пурпуреосоли, содержащей на одну молекулу аммиака меньше, чем уже разобранная лутеосоль.

Если растворить пурпуреосоль в воде и начать испытывать раствор с помощью частных реакций на отдельные, могущие присутствовать в растворе компоненты, то оказывается, что с помощью обычных качественных реакций в растворе нельзя обнаружить ни присутствия аммиака, ни присутствия ионов кобальта. Присутствие же ионов хлора немедленно обнаруживается, если подействовать надданный раствор раствором нитрата серебра на холоду. | При этом сразу же выпадает осадок AgCl. Это полностью напоминает то, что наблюдается при действии AgN03 на лутеосоль. Но сходство это чисто внешнее, потому что если рассмотреть эту реакцию с количественной стороны, если взвесить получившийся при действии нитрата серебра на холоду AgCl, то оказывается, что в данном случае осаждается в виде AgCl не весь хлор, содержащийся в соединении, а только около двух третей. Остающаяся треть в этих условиях осаждается очень медленно и постепенно. Общий характер превращений, свойственных этой соли, указывает, что третий атом хлора тесно связан с кобальтом и с пятью молекулами аммиака в некоторый общий комплексный ион. На основании сопоставления данных изучения реакций двойного обмена можно приписать этому комплексному иону формулу [Co(NH3)5Cl]2+.

Этот двухвалентный комплексными катион может быть связан с двумя одновалентными кислотными остатками X" или с одним двухвалентным кислотным остатком Х. Таким образом, пурпуреосоль может быть изображена формулой [Co(NH3)5Cl]Cl2. В этом соединении есть нечто новое по сравнению с тем, что было в лутеосоли. Там все кислотные остатки были совершенно равноценны и вели себя, как ионы. В данном случае два кислотных остатка также ведут себя как ионы, входящие в состав обычных хлоридов, между тем как третий кислотный остаток (третий атом хлора) находится в составе комплекса, будучи связан, как говорят, неионогенно. Этот атом хлора по своему характеру напоминает атом хлора, входящий в состав хлорсодержащих органических соединений. Таким образом, сопоставление данных, полученных при изучении реакций двойного обмена, в которых участвует пурпуреосоль, приводит к выводу, что эта соль в водном растворе распадается на три иона. Этот вывод полностью подтверждается на основании измерения молекулярной электропроводности. Действительно, молекулярная электропроводность 1|л раствора соли [Co(NH3)5Cl]Cl2 при V = 1000 л и t = 25° С составляет 261.

Подобно тому как лутеосоль была характерным представителем солей гексаминового типа общей формулы [МеА6]Хп, пурпуреосоль является представителем соединений так называемого ацидопентаминового типа, характеризующихся тем, что в состав комплексного иона входит ион металла, связанный с пятью нейтральными молекулами и одним кислотным остатком. Соединения этого типа можно изобразить следующей общей формулой [MeA5X]Yn\_1 (где п — валентность иона металла, а X и Y -- одновалентные кислотные остатки).

Если не ограничиваться случаем, когда в составе комплексного иона содержится только лишь одновалентный кислотный остаток, то общая формула иона ацидопентаминового типа примет вид:

где п — валентность (заряд) центрального иона, а т — валентность (заряд) аниона, входящего в состав комплексного иона. Если п ^>т, то мы будем иметь дело с катионом, несущим заряд п — т\ если п=т, то соединение будет относиться к категории солей — неэлектролитов; если, наконец, т^>п, то соль будет заключать комплексный анион, несущий заряд т — п.

Рассмотренная пурпуреосоль является частным случаем соединений этого типа при Ме=,Со(Ш), A=NH3, X=Y = C1. Приведенная общая формула позволяет предвидеть большое разнообразие соединений данного типа.

В самом деле, можно варьировать: а) неионогенно связанные кислотные остатки Y, б) нейтральные молекулы А, в) металл Me и, наконец, г) неионогенно связанные кислотные остатки X. И действительно, известно большое число соединений этого типа, образующихся за счет варьирования Y, А и X при трехвалентных кобальте, хроме, родии, иридии, четырехвалентной платине. Все же числа металлов, для которых известны соединения ацидопентаминового типа, значительно меньше, чем число металлов, для которых известны соединения гексаминового типа. В частности, известно большое число гексаминов двухвалентных металлов (никеля, кобальта, цинка, кадмия, меди и даже щелочноземельных металлов), не ацидопентамины, являющиеся производными этих металлов, неизвестны.

Действительно, уже при беглом рассмотрении способов получения соединений гексаминового типа было отмечено, что по существу реакции получения аммиакатов, аминатов и им подобных соединений являются реакциями замещения.

Очевидно, что вероятность изолирования промежуточных продуктов будет зависеть от прочности исходного комплекса. Между тем ацидопентамины именно и должны являться промежуточными продуктами при синтезе гексаминов из аммиака или аминов и комплексов типа двойных солей.

Чтобы при действии аммиака, амина или вообще какой-либо нейтральной молекулы на соль какого-нибудь металла мог "получиться ацидопентамин, нужно, чтобы исходная соль металла характеризовалась наличием неионогенной связи между металлом и кислотным остатком.

Ацидопентамины характерны только для металлов, обладающих особенно резко выраженной способностью к комплексообразованию.

Действительно, гексаммин четырехгалентной платины может быть получен при действии аммиака на хлороплатинат аммония. При этой же реакции получается и хлоропентаммин [Pt(NH3)5Cl]CI3 и притом в гораздо большем количестве, чем [Pt(NH3)6]Cl4.

При уже описанной реакции окисления кислородом воздуха водного раствора хлорида кобальта, содержащего аммиак и хлорид аммония, преобладающим продуктом является также не гексаммин [Go(NH3)6]Cl3, а пентаммин [Co(NH3)5Cl]Cl2, который может быть превращен в гексаммин последующей обработкой аммиаком под давлением.

Следует, разумеется, иметь в виду, что обработка аммиаком (или аминами) в различных условиях (без растворителя, в том или ином растворителе, при различных температуре и давлении) солей соответствующих металлов не является единственно возможным методом получения соединений пентаминового типа. Мыслим также и обратный путь: получение ацидопентаминов из готовых гексаминов посредством отщепления аммиака. Примером такого рода процесса является способ получения [Co(NH3)5Cl]Cl2 из [Co(NH3)6]Сl3 путем нагревания этого последнего в токе аммиака при 225° С. Ток аммиака нужен в данном случае для того, чтобы предотвратить дальнейшее отщепление следующих молекул аммиака, кроме первой.

Подобные процессы пока применялись редко, и успешное осуществление их, вероятно, возможно только в ограниченном числе случаев, причем необходимо учитывать явление взаимного влияния координированных групп.

Ясно, что непосредственное действие аминов (или им подобных нейтральных молекул) на соли металлов может привести к получению ацидопентаминов в тех случаях, если процесс не осложнен окислительно-восстановительным взаимодействием или еще каким-нибудь другим процессом, конкурирующим с процессом непосредственного комплексообразования.

Далее, если осложнения указанных типов и не имеют места, все же нужно еще считаться и с особенностями вводимой в комплекс нейтральной молекулы.

Очень важно знать, что в то время как аммиак, этиламин, метиламин и другие молекулы того же типа теоретически (а часто и практически) могут дать ацидопентамины в условиях взаимодействия с солями металлов, обладающих очень резко выраженной способностью к комплексообразованию, — молекулы типа этилецциамина, занимающие два координационных места, — ацидопентаминов в этих услових дать не могут.

Смешанные ацидопентамины, т. е. соединения, содержащие в составе комплексного иона различные нейтральные молекулы А, обычно получают, исходя из уже готовых комплексов диацидотетра-менового ряда или иных рядов, описываемых в дальнейшем. Не останавливаясь подробно на этом вопросе, ограничимся приведением одного лишь примера синтеза соединений этого типа. Так смешанный пентамин состава [CoEn2NH3Cl]Cl2 получается из относящегося к рассматриваемому ниже типу диацидотетраминов соединения 1СоЕn2С12]Сl путем действия аммиака в определенных условиях. Реакция идет согласно уравнению:

[СоЕn2С12]С1 + NH3 = [CoEn2NH3Сl]Сl2

В качестве примеров известных соединений ацидопентаминового типа можно привести следующие соли:

а) соли кобальта

[Co(NH3)5Cl]X2; [Co(NH3)5SCN]X2; [Co(NH3)5N02]X2; [Co(NH3)5OH]X2; [Co(NH3)5G03]X; [Co(NH3)5S04]X; ' [Co(NH3)5P04];

[Co(NH3)5P207]Na; ' [Co(NH3)4(H20)Cl]X2;

[Co(NH3)5C6H(GOO)5]Na2; [Co(NH3)5G6(COO)6]Na3;

[CoEnNH3(H20)2Cl]X2; [CoEn2NH3CI]X2; [CoEn2NH3N02]X2;

б) соли четырехвалентной платины

[Pt(NH3)5Gl]X3; [Pt(NH3)5Br]X3; [Pt(NH3)5OH]X3; [PtEn (NH3)3Cl]X3

Из предыдущего ясно, что находящиеся вне комплексного ядра кислотные остатки (или ионы металла) могут быть легко заменяемы один другим в результате обычных реакций двойного обмена.

Остановимся теперь на тех приемах, с помощью которых можно осуществлять варьирование кислотных остатков, находящихся в составе комплексного иона.

Прежде всего нужно отметить то обстоятельство, что, например, соли состава [Co(NH3)5Br]X2 или [Co(NH3)5N02]X2 могут быть получены или непосредственно в условиях действия аммиака на бромид или нитрит кобальта, или же из соответствующей соли [Co(NH3)5X]Y2 путем замены неионогенно связанного аниона бромом или нитрогруппой.

Возможность осуществления такой замены зависит от соотношения способности замещаемого и замещающего кислотного остатка к комплексообразованию с данным металлом.

Известно, что группа NО3 удерживается в составе комплексных ионов, содержащих кобальт, родий, платину, более прочно, чем хлор, а хлор в свою очередь удерживается более прочно, чем группа N03-. Эти различия в прочности связи разных кислотных остатков с данным ионом-комплексообразователем определяют те пути, которыми надо идти, чтобы эти кислотные остатки внедрять в комплекс.

Поскольку известно, что группа N02-. удерживается в составе пентаминового радикала более прочно, чем N03-. или СГ, можно рассчитывать, что при действии нитритов или азотистой кислоты на соль [Со(ГШз)5С1]С12 удастся заменить внутрикомплексно связанный хлор группой NOiT в соответствии с уравнением:

[Co(NH3)5Cl]X2 + HN02 = [Co(NH3)5N02]X2 + HС1

Однако такие процессы замещения, как правило, в большей или меньшей степени обратимы. Положение равновесия будет определяться, с одной стороны, соотношением присущего обоим кислотным остаткам стремления к неионогенному сочетанию с данным центральным ионом, а с другой, соотношением концентраций реагирующих веществ. У платиновых или палладиевых комплексов, где N02-. сочетается с центральным ионом более прочно, чем N03 или СГ, при взаимодействии эквивалентных масс равновесие очень сильно сдвинуто в сторону комплексного иона, содержащего группу N0^. В случае кобальтовых комплексов различие в прочности связи менее резко. Поэтому, при желании добиться полноты замещения^ нужно использовать в той или иной форме правило Бертолле. Этот путь пригоден и в тех случаях, когда нужно заменить более склонную к комплексообразованию группу менее склонной удерживаться при данном центральном ионе. Если, например, нужно заместить хлор менее прочно удерживающейся в комплексе группой N03, то это можно сделать, нагревая соль, содержащую ион [Со (NH3)5Cl]2+r с нитратом серебра. Постепенно будет образовываться AgCl; хлор, таким образом, будет удален из сферы реакции, освобождая место группе N03-. в соответствии с уравнением:

[Co(NH3)5Cl]X2 + Ag N02 = AgCl + [Co(NH8)5N08]Xa

Группа S04~ также менее склонна к комплексообразованию с кобальтом или платиной, чем хлор. Тем не менее можно получить сулъфатопентаммин из хлоропентаммина при действии на последний концентрированной серной кислотой. Хлористый водород при этом улетучивается и обратное течение реакции становится невозможным. Для комплекса кобальта соответствующий процесс изображается уравнением:

[Co(NH3)5Cl]Cl2 +2H2S04 —> [Co(NH3)5 S04]HS04 + 3HC1

Относительная подвижность разных кислотных групп в соединениях рассматриваемого типа часто может быть качественно охарактеризована с помощью измерения изменения молекулярной электропроводности, во времени. Чем слабее удерживается в комплексном ядре данный кислотный остаток, тем легче он "вымывается" оттуда водой, причем наблюдается увеличение молекулярной электропроводности.

Сам факт комплексообразования, как правило, отражается на свойствах неионогенно связанного кислотного остатка.

Если, например, свободный ион хлора практически моментально осаждается ионом серебра в виде AgCl, то с комплексно связанным хлором этого не происходит. В этом случае осаждение происходит постепенно, за счет прогрессирующего смещения равновесия.

Если неионогенный хлор связан не очень прочно, то осаждение его происходит относительно быстро. Бывают особо прочные комплексы, из которых хлор вообще не может быть осажден в виде AgCl даже путем длительного кипячения с избытком AgN03 в водном растворе. Это значит, что концентрация ионов хлора, отвечающая гидратационному равновесию, настолько мала, что произведение растворимости AgCl не может быть достигнуто даже при значительной концентрации иона Ag+.

В некоторых случаях отмечено любопытное явление, заключающееся в том, что действие солей серебра на хлорсодержащие комплексные ионы приводит к образованию AgCl внутри комплекса.

Такой случай наблюдался при действии нитрата серебра на так называемую празеосоль кобальта состава [Co(NH3)4Cl2]S04H. При этом не происходит выпадения AgCl, а вместо этого выпадает соль эмпирического состава [Co(NH3)4Cl2]S04Ag. Испытание этой соли с помощью НС1, однако, показывает, что соль не содержит иона Ag+; нон Ag+ в этой соли прочно связан внутри комплексного ядра. Согласно Вернеру, эта соль имеет строение [Co(NH3)4Cl(ClAg)]S04.

Такое представление подтверждается всей совокупностью свойств этой соли. Таким образом, в данном случае мы имеем дело с солью ацидопентаминового типа, в которой роль одной из пяти нейтральных молекул играет молекула хлорида серебра, образовавшаяся путем присоединения иона Ag+ к неионогенно связанному внутри комплекса атому хлора. Этот пример интересен в том отношении, что он указывает на возможность сохранения неионогенносвязанным радикалом способности к дальнейшему присоединению. В последующем мы еще неоднократно встретимся с подобными реакциями, в которых комплексно связанные кислотные остатки (а также комплексно связанный гидроксил) играют роль вторичных "центров присоединения".

Ознакомившись со свойствами соединений ацидопентаминового типа, можно теперь рассмотреть свойства розеосоли, имеющей эмпирический состав CoCl3 5NH3 H20.

Водный раствор этой соли, характеризующийся кирпично-крас-ной окраской, не дает реакций на аммиак и на свободный ион кобальта. Хлор уже на холоду нацело осаждается азотнокислым серебром. Таким образом, из реакций двойного обмена следует, что в этой соли ион кобальта и пять молекул аммиака объединены в комплексный ион, а все три атома хлора находятся в состоянии ионов, нейтрализующих заряд комплексного иона. При реакции с AgN03 хлор замещается N03, так что из фильтрата после отделения хлорида серебра может быть получена соль Co(N03)3 5NH3 H20.

По окраске нитрат не отличается заметным образом от исходного хлорида. Это обстоятельство указывает на то, что структура соли не подверглась при этой реакции заметному изменению, ибо окраска комплексных солей в основном обусловлена именно составом комплексного иона. В некомплексные кислотные остатки, не обладающие окраской в области видимого спектра, лишь в небольшой степени отражаются на окраске соли.

Далее, важным является то обстоятельство, что в отличие от растворов солей [Сo(NH3)6]Сl3 и [Co(NH3)5Cl]Cl2 раствор розеосоли дает определенно кислую реакцию.

Результаты изучения розеосоли по методу реакций двойного обмена можно было бы выразить формулой [Co(NH3)5]Cl3 H20. Спрашивается, какова же функция этой молекулы воды? Входит ли она в состав комплексного иона или не входит, и каковы те методы, с помощью которых можно подойти к решению этого вопроса? Мы здесь впервые встречаемся с критериями, на основании которых можно приписывать так называемой кристаллизационной воде определенное место в молекуле соединения. Значение этого вопроса отнюдь не ограничивается данным частным случаем и вообще областью химии комплексных соединений.

Известно, что приведенная выше формула [Co(NH3)5]Cl3 H20 не полностью отображает свойства розеосоли и что действительная формула этой соли [Co(NH3)5H20]Cl3. На каких же фактах основывается эта формула? Прежде всего надо отметить, что при введении розеосоли в различные реакции обменного разложения, при которых ионогенно связанные кислотные остатки (ионы хлора) заменяются любыми другими кислотными остатками, получающиеся при этом розеосоли обязательно содержат воду. При этом иногда получаются продукты, которые заключают больше одной молекулы воды ("лишние" молекулы воды), но никогда не получается продуктов безводных. Так, при действии на [Go(NH3)5H20]Сl3 азотнокислого серебра получается соль [Co(NH3)5H2O](N03)3 согласно уравнению:

[Со(NНз)5НаО].С1з + 3AgNО3 = [Со(NНз)5Н20](NO3)3 + 3AgCl|

Если действовать на [Co(NH3)5H20]Cl3 растворами какого-либо растворимого оксалата, хлороплатината или сульфата, то соответственно получаются соли состава:

[Co(NH3)5H20]2(C204)3.4H20; [Co(NH3)5H20]2[PtCl6]3.6H20;

[Co(NH3)5H20]2(S04)3.3H20

Отсутствие безводных розеосолей заставляло думать, что вода входит в состав комплексного иона.

Но это все же не является решающим обстоятельством. Решающим же доводом в пользу того, что вода находится в составе комплексного иона, служит то, что такая вода не может быть удалена из соединения без коренного изменения свойств вещества. Если удалить воду из розеосоли высушиванием ее в сушильном шкафу при 100° С, то оказывается, что кирпично-красная розеосоль при этом становится малиново-красной, т. е. приобретает окраску пур-пуреосоли [Co(NH3)5Cl]Cl2. Анализ высушенной соли точно соответствует составу [Co(NH3)5Cl]Cl2.

То, что при удалении воды из розеосоли действительно получилась пурпуреосоль, т. е. соль ацидопентаминового типа, может быть |легко доказано как химическими реакциями, так и измерением молекулярной электропроводности.

В розеосоли до высушивания все три атома хлора на холоду осаждаются нитратом серебра. После высушивания, сопровождающегося удалением одной молекулы воды, нитратом серебра осаждаются на холоду только два атома хлора, так как третий вошел в состав комплекса.

Водный раствор розеосоли, не подвергавшейся нагреванию, показывает величину молекулярной электропроводности, характерную для электролитов, распадающихся на четыре иона.

Между тем после высушивания эта же соль дает значения, характерные для пурпуреосоли, т. е. для электролита, распадающегося на три иона:

Таким образом, удаление молекулы воды из розеосоли вызвало резкое изменение окраски, уменьшение молекулярной электропроводности и утрату одним из кислотных остатков свойств свободного иона. Последнее обстоятельство собственно и определяет два первых.

На оснований приведенных данных можно сказать, что для суждения о нахождении или не нахождении воды в составе комплексного катиона необходимо установить — сопровождается ли удаление молекулы воды вступлением в комплекс одного из первоначально не входивших в него кислотных остатков.

Таким образом, можно теперь считать вопрос о составе комплексного катиона розеосоли выясненным и изображать эту соль формулой [Co(NH3)5H20]Cl3. Следует подчеркнуть, что наличие кислотных свойств розеосоли также является убедительным доводом в пользу принятой координационной формулы.

Решение вопроса о функции воды в аквосолях, одним из простейших представителей которых является рассмотренная розеосоль, имеет очень большое значение не только с точки зрения химии комплексных соединений, но и с точки зрения учения о растворах. Это станет совершенно очевидным, если принять во внимание, что ионы в водных растворах обязательно гидратированы.

При изучении превращений соединений ацидопентаминового типа уже видно, что в растворах этих последних всегда имеется гидратационное равновесие, причем в растворе именно и образуются аквосоли. Образование аквосолей вытеснением водой неионогенно связанных, находящихся внутри комплексного радикала, остатков и является тем процессом, который обусловливает нарастание молекулярной электропроводности во времени, служившее нам критерием для оценки сравнительной лабильности связи отдельных кислотных остатков.

Сопоставляя формулы розеосолей с различными анионами можно видеть, что розеосоли могут содержать различное число молекул воды. Так, соль [Co(NH3)5H20]Сl3 содержит только одну молекулу воды на один атом кобальта, между тем как соль [Co(NH3)5H20]2(C204)3-4H2Q содержит три молекулы воды на один атом кобальта, а соль [Co(NH3)5H20]2[PtCl6]3-6H20 — четыре молекулы воды на один атом кобальта. Эти молекулы воды неравноценны по химической функции. Так, из соединения [Co(NH3) 5H20]2(C204) 34H20 можно удалить четыре молекулы воды без изменения функции кислотных остатков, и лишь удаление пятой и шестой молекул воды влечет за собой переход ионов H20| в неионоенное состояние. Это значит, что четыре молекулы воды в соединении [Со(NНз)5Н20]2(С204)з4Н20 не входят в состав комплексного иона, а связаны как-то иначе, возможно за счет притяжения электростатическими полями комплексного катиона и входящих в состав соединений анионов. Вопрос о механизме связи этих избыточных молекул воды довольно сложен и не во всех случаях поддается однозначному разрешению. Часто эти избыточные молекулы воды связаны менее прочно, чем молекулы воды, входящие в состав комплекса.

Так, избыточные молекулы воды в соединениях

[Co(NH3)5H2O](S04)33H20 и [Co(NH3)5H20] 2[PtCl6]3.6H20

могут быть осторожным сушением удалены, в то время как внутрикомплексно связанные молекулы воды остаются нетронутыми. Но это не всегда так. Иногда "внутрикомплексная" вода удаляется чрезвычайно легко, так что, вообще говоря, прочность связи воды не может служить критерием ее локализации в соединении.

Переход розеосоли в пурпуреосоль, быстро осуществляющийся при температуре около 100° С, протекает медленно при обыкновенной температуре за счет постепенного испарения воды.

Здесь происходит нечто аналогичное процессу выветривания обычных кристаллогидратов, с той лишь разницей, что процесс выветривания внутрикомплексной воды сопровождается коренным изменением химических свойств соединения.

Если приготовить розеосоль и оставить ее лежать значительный промежуток времени в условиях свободного испарения, то розеосоль все в большей степени будет превращаться в пурпуреосоль. Аналогичные явления характерны и для всех прочих комплексных соединений, содержащих компоненты с достаточно значительной величиной давления пара при обыкновенной температуре

Розеосоль [Co(NH3)5H20]Cl3 является представителем комплексных соединений смешанной функции. В ней содержатся и комплексно связанные молекуды аммиака, что характерно для комплексных сбъединений, относящихся к группе аммиакатов, и комплексно связанная молекула воды, что характерно для аквосолей. По своему типу эта соль относится к рассмотренным выше соединениям гексаминого типа. Среди представителей гексаминов смешанного типа (с разными нейтральными молекулами) были приведены также и другие соединения, содержащие не одну координированную (комплексно связанную) молекулу воды, а две, три и даже шесть (например в [Сг(Н20)6]С13). Доказательство, что в этих соединениях вода действительно входит в состав комплексного иона, в принципе не отличается от доказательства, изложенного при рассмотрении розеосоли. И снова можно утверждать, что вода входит в состав комплексного катиона в тех случаях, если удаление воды влечет за собой утрату ионных свойств одним из кислотных остатков.

Доказательство существования гексааквоионов типа [Ме(H20)6Г] (где п — валентность металла Me) было впервые дано Вернером в 1901 г.

Вопрос о характере связи избыточных молекул воды еще не может считаться разрешенным. Несомненно, лишь то, что эти молекулы воды могут быть удалены без изменения функции кислотных остатков и поэтому резко отличаются от шести молекул воды, показанных внутри квадратных скобок. Удаление хотя бы одной из этих последних молекул воды сразу же влечет за собой вступление в комплекс одного из кислотных остатков, причем этот процесс сопровождается изменением окраски из фиолетовой в зеленую.

Из сказанного ясно, что строгое химическое доказательство функции комплексно связанной воды может быть проведено только на соединениях таких элементов, способность к комплексообразованию которых достаточна для того, чтобы в их растворах могли находиться ионы, заключающие неионогенно связанные кислотные остатки.

Соединения диацидотетраминового типа

Если взять раствор хлорида, кобальта (II), содержащий аммиак и большой избыток (в отличие от вышеописанного случая) карбоната аммония, и окислять его путем лросасывашш воздуха, то из раствора выделяется прекрасно кристаллизующееся в ромбических табличках карминового цвета соединение, имеющее состав CoC034NHa.

При испытании раствора этого соединения реагентами на отдельные составные части, выясняется, что раствор не содержит свободного аммиака, ионов кобальта и ионов- С03

Отсутствие свободного аммиака и ионов кобальта устанавливается известными приемами. Отсутствие свободных ионов С03 выясняется при действии на раствор данной соли солей кальция или бария на холоду. Осадка при этом не получается. Если действовать солями кальция или бария при кипячении, то осадок соответствующих карбонатов постепенно образуется. Ион хлора не входит в состав комплексного иона, так как при действии на раствор нитрата серебра на холоду образуется осадок AgCI. Таким образом данная соль имеет строение [Со(NН3)4С03]Cl

Такое представление подтверждается и измерением молекулярной электропроводности, которое дает значения, характерные для двойного (бинарного) электролита:

Итак, группа С03 связана в этом соединении неионогенно. Однако мы уже знаем, что различные неионогенно связанные кислотные остатки могут сильно различаться по прочности связи.

В частности, неионогенная связь группы С03 с кобальтом может быть сравнительно легко разрушена при действии на раствор карбонатотетраммина сильных кислот даже в разбавленных растворах. В зависимости от условий воздействия получаются различные продукты.

Так, при действии на холоду разбавленного раствора соляной кислоты продуктом реакции являются так называемые диаквотетрам-мины, образующиеся согласно уравнению:

[Co(NH3)4C03]X + 2HCl + H20 = [Co(NH3)4(H20)2]XCl2+C02

В данном случае, следовательно, произошло вытеснение из комплекса группы С03, причем на место ее вступили две молекулы воды.

Если изменять условия в направлении увеличения действующей массы кислоты и повышения температуры, то это приводит к образованию соединений, заключающих комплексно связанный хлор. Так, можно приготовить соль [Со(NН3)4(Н20)С1]С12, а при еще более энергичном действии концентрированной соляной кислоты при нагревании также соль [Co(NH3)4Cl2]Cl (зеленого цвета).

Первая из только что упомянутых солей относится к ацидопентаминовому типу, а вторая — к диацидотетраминовому.

Ясно поэтому, что соли диацидотетраминового типа характеризуются наличием в составе комплексного иона центрального иона металла, четырех нейтральных молекул типа NH3 или Н20, а также двух одновалентных кислотных остатков, связанных неионогенно. Простейшие представители диацидотетраминового типа могут быть изображены формулой [МеА4Х2] (где X и Y — одновалентные кислотные остатки, а/г — валентность металла).

В уже рассмотренных соединениях ацидопентаминового типа можно было варьировать: а) металл, б) молекулы А, в) иоиогенно связанные кислотные остатки Y и, наконец, г) неионогенно связанные кислотные остатки X. В данном случае разнообразие солей типа [MeA4X2]Yn\_2 еще увеличивается, так как комплексно связанных кислотных остатков X имеется два, причем они могут быть неодинаковыми.

Следует отметить, что два комплексно связанных одновалентных кислотных остатка X могут быть замещены одним двухвалентным остатком или даже более высоковалентным остатком. Это обстоятельство может привести к тому, что заряд комплексного иона может быть различным в зависимости от заряда центрального иона и неионогенно связанных кислотных остатков.

Исходным соединением для синтеза диацидотетраминов трехвалентного кобальта у нас был карбонатотетраминхлорид состава [Co(NH3)4C03]Cl.

При действии соляной кислоты группа С03 может быть заменена хлором. Разумеется, можно заменить группу С03не только хлором, но и другими кислотными остатками.

В частности, легко идет замещение группы С03группами N02 при действии нитрита натрия на раствор карбонатотетраммина.

Мы уже знаем из предыдущего, что группа N02 стремится вступить в неионогенное сочетание с кобальтом. При действии на [Co(NH3)4C03]X нитрита натрия в азотнокислом растворе группа С03

Замещается N02 группами в соответствии с уравнением:

[Сo(NH3)4С03]X +2NaN02 = [Co(NH3)4 (N02)2]X + Na2C03

Превращение это обычно осуществляется в кислом растворе, чтобы разрушить Na2C03 и обеспечить практическую необратимость реакции в направлении полного замещения группы С03/ Возникающая при этом соль, сыгравшая крупную роль в развитии химии комплексных соединений, была получена Иергенсеном в 1894г.

Так как соль [Co(NH3)4(N02)2]N03 кристаллизуется в ромбических призмах коричнево-желтого цвета, ей было присвоено, в соответствии с латинским обозначением этого цвета, название флавосоль (от латинского flavus). Понятие флавосоль (так же как лутео-соль или пурпуреосоль) — это родовое понятие, которое охватывает всю совокупность солей, содержащих данный комплексный катион [Со(NH3)4(NO2)2]+ в сочетании с различными ионогенно связанными кислотными остатками. В соответствии с этим в литературе нередко встречаются такие названия, как флавонитрат, флавохлорид, флаво-сульфат и. т. п.

Детальное исследование флавосолей с помощью реакций двойного обмена показывает, что все они содержат ион [Go(NH3)4(N02)2]+в котором обе группы NO2- неионогенно связаны внутри комплекса.

Разница в химическом поведении комплексно связанных групп NO2 и свободных ионов NO2 ясно обнаруживается, если взять в качестве примера флавонитрит, т. е. соль [Co(NH3)4(N02)2]NO2.

При перекристаллизации этой соли из уксуснокислого раствора внешняя группа NO2 разрушается с выделением окислов азота, в то время как обе группы NO2, находящиеся внутри комплекса, остаются при этом нетронутыми. Представление о структуре флавосолей, вытекающее из сопоставления результатов реакций двойного обмена, подтверждается также данными измерения молекулярной электропроводности.

В связи с описанием свойств флавосоли следует указать еще на одно явление, подобного которому еще не встречалась при описании соединений гексаминового и ацидопентаминового типов. Еще задолго до получения солей флаворяда были известны соли, отвечающие тому же составу, но обладающие иными свойствами. Эти соли были получены еще в 1875 г. Гиббсом и, имея тот же эмпирический состав, что и флавосоли, отличались от последних своей окраской, растворимостью, а также некоторыми химическими реакциями. В соответствии с присущим им винно-желтым цветом они получили название кроцеосолей. Существует несколько методов получения этих солей, из которых укажем на следующие:

1.Кроцеосоли могут быть получены путем окисления водного раствора СоС12 в присутствии NH3, NH4C1 и NaN02.

2. Кроцеосоли могут быть получены также путем взаимодействия в водном растворе солей нитропентаминового ряда [Co(NH3)5N02]X2 с NaN02 при нагревании.

Реакция протекает согласно уравнению:

[Co(NH3)5N02](N03)2 + NaN02 = [Co(NH3)4(N02)2]N03 + NaN03 +NH3

В данном случае происходит вытеснение молекулы аммиака нитрогруппой, вступающей в комплекс.

3, Кроцеосоли образуются и при действии нитрита натрия на празеохлорид [Co(NH3)4Cl2]Сl в уксуснокислом растворе. Следовательно, при действии NaN02 на карбонатотетраммин [Co(NH3)4C03]N03 получается флавосоль состава [Co(NH3)4(N02)2]N03, а при действии NaN02 на [Co(NH3)5N02](N03)2 получается изомерная с ней кро-цеосоль того же состава.

Таким образом, на примере соединений динитротетрамминового ряда мы впервые встречаемся с явлением изомерии комплексных соединений, сыгравшим исключительно важную роль в разработке координационной теории. Существенно отметить, что при исследовании реакций двойного обмена с участием кроцеосолей получается однозначный вывод относительно того, что комплексный ион, как и в случае флавосолей, состоит из иона Со (III), прочно соединенного с четырьмя молекулами аммиака и двумя неионогенно связанными нитрогруппами. Этот комплексный ион несет один положительный заряд и связан с одним одновалентным кислотным остатком, обладающим всеми свойствами свободного иона. Таким образом, кроцеосоли и флавосоли одинаковы не только по составу, но и по характеру ионного распада. И те и другие распадаются на ионы согласно уравнению:

[Co(NH3)4(N02)2]X = [Co(NH3)4(N02)2]+ + X-

Молекулярная электропроводность водного раствора кроцео-нитрата почти не отличается от молекулярной электропроводности,флавонитрата.

Возникает вопрос о природе этой изомерии. В связнее этим необходимо несколько остановиться на "подходах" к объяснению явлений изомерии. Сталкиваясь в лаборатории с новым явлением изомерии, можно подойти к его объяснению с различной степенью глубины. Так, Иергенсен, открывший флавосоли, а следовательно, и изомерию флаво- и кроцеосолей, пытался толковать эту изомерию с точки зрения особенностей строения нитрогруппы, входящей в состав комплекса. Он предполагал., что во флавосолях ^нитрогруппа связана с кобальтом через кислородна в кроцеосолях — через азот. Основанием для такого предположения служило некоторое различие в прочности связи нитрогруппы в солях обоих изомерных рядов.

Так, при действии соляной кислоты в определенных условиях флавосоли превращались в зеленые дихлоросоли состава [Co(NH3)4Cl2]Cl, между тем как изомерные кроцеосоли в тех же условиях превращались в хлоронитросоли [Co(NH3)4N02Cl]Cl, т. е. хлором замещалась только одна нитрогруппа. Эта идея о причине изомерии флаво- и кроцеосолей, по-видимому, подкреплялась фактом открытия в 1894 г. на примере солей состава [Co(NH3)6N02]X2 солевой изомерии, действительно обусловленной неодинаковым характером связи нитрогруппы с кобальтом (ксанто-изоксантосоли). Эта изомерия будет рассмотрена в дальнейшем. Здесь же необходимо указать, что изомерия флаво- и кроцеосолей обусловлена другими причинами. Действительно, незадолго до открытия изомерии флаво- и кроцеосолей тот же автор открыл также изомерию дихлородиэтилендиа-миновых солей кобальта состава [СоЕn2С12]С1. Эти соли по составу аналогичны уже упоминавшейся нами соли [Co(NH3)4Gl2]Cl, отличаясь от нее лишь тем, что в них четыре молекулы аммиака заменены двумя молекулами этилендиамина. Один из рядов изомерных солей [СоЕn2С12]С1 окрашен в зеленый цвет наподобие [Co(NH3)4Cl2]Cl и получил поэтому название солей празеоряда (от греческого названия зеленого цвета), а соли второго ряда окрашены в сине-голубой цвет и были названы солями виолеоряда. Часто говорят просто о празео- и виолеосолях. Рассмотрим свойства этих изомеров. Прежде всего необходимо подчеркнуть, что здесь не может быть и речи о какой-либо физической изомерии, в частности о диморфизме. Различие свойств не ограничивается областью твердого состояния, оно сохраняется и в растворе. Если растворить в воде соль празеоряда, Точно такое же превращение испытывает и виолеохлорид с той разницей, что раствор первоначально окрашен не в зеленый цвет, а в синий.Скорость гидратации празеохлорида [СоЕn2С12]С1 изучалась также по методу свертывания золя As2S3. Этот метод основан на образовании в растворе по мере гидратации более высоко заряженных катионов, обладающих, как известно, резко увеличенным по сравнению с одновалентными катионами коагулирующим действием. Таким путем удалось показать, что процесс гидратации празеохлорида протекает в две последовательные стадии.

Конечным продуктом гидратации празео- и виолеохлорида является равновесная смесь изомерных диаквосолей [СоЕn2(Н20)2]С13. В водном растворе при 25° С резко преобладающим продуктом является диаквосоль виолеоряда.

Кроме окраски и лабильности в водном растворе, изомеры отличаются друг от друга всей совокупностью свойств. В частности, существенным является различие в растворимости\* Так, при комнатной температуре 1 вес. ч. празеохлорида растворяется примерно в 4 вес. ч. воды, между тем как 1 вес. ч. виолеохлорида при тех же условиях требует для растворения 25 вес. ч. воды.

При реакциях двойного обмена, осуществляемых со свежеприготовленными растворами и не затрагивающих комплексно связанных кислотных остатков, соли празео- и виолеоряда могут переводиться в соли с другими анионами, причем, как правило, не происходит перегруппировок и превращений солей одного ряда в другой. Так, при взаимодействии сине-фиолетового раствора соли [СоЕn2С12]С1 с HN03, с HI, с растворами дитионатов выпадают соответственно виолеонитрат, виолеоиодид и виолеодитионат.

Совершенно аналогично ведут себя и соли празеоряда. Если, однако, затрагивать внутренние компоненты комплексного иона, то процессы замещения часто сопровождаются молекулярными перегруппировками, т/е. превращением солей виолеоряда в соли празеоряда, и наоборот. Весьма часто при подобных реакциях замещения получаются смеси солей, относящихся к обоим рядам.

Соответствующие молекулярные перегруппировки и их механизм будут подробно рассмотрены в последующих главах. Здесь существенно уже само наличие у соединений диацидодиэтилендиаминового ряда изомерии, аналогичной изомерии флаво- и кроцеосолей. Как уже было указано (стр. 72), предполагалось, что изомерия флаво- и кроцеосолей обусловлена неодинаковым характером связи нитрогруппы с ионом кобальта. Так как в диацидодиэтилендиамино-вых комплексах нитрогруппы нет, то для объяснения изомерии сначала допускали неравноценность валентностей атома кобальту.

Чрезвычайно существенным явилось то обстоятельство, что дальнейшие исследования, которыми мы обязаны, главным образом, Вернеру, показали, что способность существовать в двух изомерных видоизменениях является характерной особенностью солей диацидотетраминового типа независимо от природы отдельных заместителей. Мы пока ознакомились с этой изомерией на примере соединений состава [Co(NH3)4(N02)2]X и [СоЕп2С12]Х. В первую очередь было показано, что подобная же изомерия характерна также для соединений состава [Co(NH3)4Cl2]Cl и [CoEn2(N02)2]X. Впоследствии было синтезировано около 30 рядов изомерных солей диацидотетра-минового типа.

Известно, что при действии соляной кислоты, на карбонатотетраммины состава [Co(NH3) 4C03]X может быть получена зеленая соль [Co(NH3)4Cl2]Cl.

Исходя из излагаемых ниже основных положений координационной теории, можно было предположить, что должно существовать, как и в случае соли [СоЕn2С12]С1, второе, изомерное видоизменение этой соли, которое бы соответствовало виолеосолям [СоЕn2С12]С1. Те же теоретические положения, а также аналогия с соединениями состава [СоЕn2С12]С1 указывали путь для получения этого изомера. Соль эта, изомерная празеосоли [Co(NH3)4Cl2]Cl, должна была бы быть первичным продуктом действия соляной кислоты на карбонато-тетраммин [Co(NH3)4C03]X, сульфитотетраммин [Co(NH3)4S03]X или на октаммин- диолкобальтисульфат.

Однако на самом деле, как мы уже знаем, действие разбавленной соляной кислоты в водном растворе на карбонатотетрам-мин [Co(NH3)4C03]X приводит к солям состава [Co(NH3)4(H20)2]X3 и затем [Co(NH3)4(H20)X]X2; [Co(NH3)4Cl2]Cl образуется в условиях действия на карбонатотетраммин концентрированной НС1 при нагревании. Как уже было сказано, [Co(NH3)4Cl2]Cl получается при этом в форме празеосоли. Так как при изучении свойств виолеосоли [СоЕn2С12]С1 выяснилось, что это соединение при нагревании в растворе с НС1 переходит в празеоформу и что этилендиаминовые комплексы вообще устойчивее аммиачных, Вернер предположил, что первично образующаяся изомерная форма соли [Co(NH3)4CI2]Cl в условиях реакции успевает перейти в празеоформу. Чтобы замедлить этот процесс, он попытался заменить водную среду спиртовой.

Действительно, при действии спиртовым раствором HCI на [Co(NH3)4CO3]Cl Вернеру удалось получить, наряду с солью зеленого цвета состава [Co(NH3)4Cl2]Cl, также и соль сине-фиолетового цвета того же состава. Понижая температуру реакции с помощью охлаждения жидким воздухом, он смог получить соль сине-фиолетового цвета в чистом виде, хотя и с небольшим выходом Таким образом выяснилось, что замена этилендиамина аммиаком не уничтожает изомерии. Интересно, что окраска изомерных рядов аммиачных производных соответствует окраске этилендиаминовых, так что и в данном случае мы имеем дело с солями празео- и виолеоряда. C помощью реакций двойного обмена, а также с помощью метода измерения электропроводности можно показать, что данные соли содержат комплексный катион состава [Co(NH3)4Cl2]+ и что в водном растворе они первично диссоциируют согласно уравнению:

[Co(NH3)4Cl2]Cl = [ Co(NH3)4Cl2]+ + Cl-

Сопоставление величин электропроводности [Co(NH3)4(H20)2]Br3 с конечным значением электропроводности [Co(NH3)4GI2]Cl ясно показывает, что гидратация идет с вытеснением из комплекса обоих кислотных остатков. Если бы вытеснялся только один ион хлора, то это соответствовало бы электролиту, распадающемуся не на четыре иона, а на три. Так же как и в случае дихлородиэтилендиаминовых солей, процесс гидратации обнаруживается не только по величине нарастания молекулярной электропроводности, но также по характерному изменению окраски (переход к красному цвету), по растущей осаждаемости первоначально неионогенного хлора ионами серебра, а также по усилению коагуляции золя As2S3. Виолеосоли состава [Co(NH3)4Cl2]X в растворе еще лабильнее празеосолей. В случае дихлородиэтилендиаминовых солей можно наблюдать как превращение солей виолеоряда в соли празеоряда (при нагревании в растворе, содержащем HC1), так и обратное превращение (при упаривании водных растворов). Для дихлоротетрамминов пока наблюдалось только превращение солей виолеоряда в соли празеоряда (также под действием НС1), но не обратно.

Отмеченная большая устойчивость этилендиаминовых комплексов по сравнению с аммиачными — явление общее в химии комплексных соединений. Эта закономерность, подчеркивающая стабилизирующее действие циклических заместителей типа этилендиамина, характерна не .только для соединений кобальта, но отчетливо обнаруживается и на соединениях других металлов.

Выше уже упоминалось, что способность существовать в двух изомерных формах оказалась характерной для солей диацидотетраминового типа.

Изомерия соединений [СоЕn2Х2]Х сохраняется не только при любых X, но также и в тех случаях, когда речь идет о соединениях типа [CoEn2XY]X (где X и Y — одновалентные анионы) и, наконец, даже о соединениях, заключающих комплексный ион типа [СоЕn2АВ] (где А и В могут быть как кислотными остатками, так и нейтральными молекулами).

Наличие изомерии у рассмотренных выше соединений показывает, что самое явление не зависит ни от природы кислотных остатков, ни от природы нейтральных молекул. Природа составных частой комплекса определяет свойства изомеров, их устойчивость в водном растворе, возможность их взаимной превращаемости, но наличие самого факта изомерии не зависит от природы заместителей.

Можно представить себе такой случай, когда неустойчивость комплекса настолько велика, что одна из изомерных форм может не поддаваться изолированию, но совокупность имеющегося экспериментального материала заставляет смотреть на подобные случаи как на исключение, обусловленное именно неустойчивостью соединения. Высказанное положение подтверждается далее тем, что изомерия отнюдь не ограничивается производными трехвалентного кобальта, но наблюдается также на соединениях других металлов, относящихся к диацидотетраминовому типу.

Кроме производных Со(Ш) известны соли диацидотетраминового типа, образующиеся от Сr(III), Rh (III), Ir(III) и Pt(IV).

Механизм замещения реакций комплексов кобальта (III)

Поскольку рассмотрение реакций лабильных комплексов не дало возможности четко определить вероятный механизм реакции, необходимо рассмотреть более медленно реагирующие системы. Как и следовало ожидать, наибольшее количество кинетических исследований проведено для инертных комплексов Со(Ш), Сг(1П) и некоторых соседних с ними элементов. Так как Со(Ш) образует самые разнообразные комплексы, то естественно ожидать, что в этом случае можно получить наиболее полные сведения о тонком механизме реакции Реакции замещения можно для удобства разделить на несколько категорий и рассмотреть каждую из них.

Кислотный гидролиз

Кинетическими методами наиболее интенсивно изучалась реакция замещения, которую обычно называют реакцией аквотации, например

МА5Хn+ Н20 = MA5H2On+1 + X-

Аналогично часто термином "гидролиз" называют реакцию

МА5Хn+ ОН- = МА5ОНn + Х-.

Так как обе эти реакции по существу являются реакциями комплексного иона с водой, то было предложено называть их реакциями гидролиза. Если продуктом реакции является акво-комплекс, то реакцию называют реакцией кислотного гидролиза, а если продуктом реакции является гидроксо-комплекс, то реакцию называют реакцией основного гидролиза.

В зависимости от рН раствора и кислотно-основных свойств аква-комплекса очевидно, что продуктами реакции могут быть одновременно акво-и гидроксокомплексы в соизмеримых количествах.

В таком случае реакцию просто называют реакцией гидролиза, не указывая специально, происходит ли кислотный или основной гидролиз. Такая терминология будет использоваться в настоящей книге, так как считают, что в ней заложено больше информации, чем в более старых терминах аквотация и гидролиз.

По скоростям кислотного гидролиза имеется большое количество данных. Для водных растворов установлено, что кинетика соответствует реакции первого порядка. Этого результата следовало ожидать, так как концентрация реагирующего вещества и растворителя не изменяется во время реакции. Поэтому скорость реакции зависит только от концентрации комплекса, и реакция является реакцией первого или псевдопервого порядка. Этот факт сам по себе не дает какой-либо информации относительно роли молекул воды и о молекулярном механизме этих реакций.

Тем не менее можно ожидать, что зависимость констант скорости реакций от природы комплекса даст некоторую информацию о механизме реакции. В табл. 3 приведены данные по кислотному гидролизу ряда хлороамминов Со(Ш). Эти данные позволяют сделать два вывода: 1) увеличение числа циклов в комплексе, как, например, при замещении двух NH3-rpyпп на молекулу этилендиамина, заметно уменьшает скорость кислотного гидролиза; 2) моно-хлоро-комплекеы металлов с зарядом два реагируют примерно в 100 раз медленнее, чем дихлоро-комплекс с зарядом плюс один. Это также подтверждается тем фактом, что кислотный гидролиз таких комплексов происходит в две ступени:

Со(АА)2С12+ + Н20 = Со(АА)2(Н20)С12+ + С1- "а"

Со(АА)2(Н20)С12+ + Н20 -> Со(АА)2(Н20)Г + С1- "б"

Вторая реакция протекает примерно в 100 раз медленнее, чем первая.В табл. 3 приведены константы скорости для реакций типа "а".

Объяснение влияния положительного заряда комплекса на скорости реакции очевидно. Удаление отрицательного заряда (ион С1-) из комплекса тем более трудно, чем выше получающийся в результате этого заряд комплекса. Это прямо указывает на существенную роль разрывающейся связи и на то, что в любом случае механизм SN2(lim) отсутствует. Если реакции происходят по диссоциативным механизмам, то реагентом является молекула воды и взаимодействие заряженного комплекса с диполем молекулы воды будет меньше, чем с электрическим зарядом хлорид-иона. Следовательно, процесс 8к2 нельзя исключить, хотя, как установлено, относительный порядок "разрывающейся связи более важен, чем порядок образующейся связи".

Интерпретация влияния числа циклов в комплексе на скорость реакции менее ясна. Конечно, возможно, что механизм диссоциации, действующий с противоположной по отношению к замещаемому галогенид-иону стороны комплекса, будет затруднен.

На рис. показано влияние числа циклов на относительную скорость реакции. Действительно, для комплексов Co(en)(dien)Cl2+ и Co(tetraen)Cl2t кажется, что такой механизм невозможен. Тот факт, что эти комплексы реагируют лишь немного медленнее, чем другие комплексы этого ряда, указывает на невозможность механизма SN2 с транс-атакой.

Очевидно, решающее влияние на скорость реакции оказывает индуктивный эффект циклического амина по сравнению с NH3. Константы кислотной диссоциации монопротонированных ониевых ионов следующие: NH\* 9,28; епН+ 9,93; dienH\* 9,98; trienH+ 9,92 [55]. Таким образом, NH3 —(несколько более слабое основание и, следовательно, не отдает полностью свою электронную пару иону Со(Ш). Но если это правильно, то хлорид-ион должен был бы удерживаться \более прочно положительным зарядом иона кобальта и реакция должна была бы быть медленной. Однако экспериментально наблюдается прямо противоположное.



Это можно объяснить на основании других аргументов, использующих электростатическую теорию. Когда ион С1- уходит из исходного комплекса, то необходима дополнительная сольватация молекулами воды, создающими вторую координационную сферу. Это означает, что трехзарядный катион сольватируется более интенсивно, чем двухзарядный. Из уравнения Борна видно, что энергия сольватации тем больше, чем меньше размер иона. Одним из последствий замещения молекул NH3 на полиамины является, конечно, увеличение размера комплекса. Чем больше ион, тем меньшей будет энергия сольватации и тем труднее он образуется. Эти аргументы справедливы также для переходного состояния, в котором хлорид-ион только частично удален.

Таким образом, при образовании циклов в комплексе скорость понижается вследствие уменьшения устойчивости переходного состояния благодаря менее эффективной сольватации.

В соответствии с этим рассмотрением логарифмы констант скоростейг приведенных в табл. 3, линейно зависят от числа хелатных циклов или числа N — Н-связей для хлоро- или т/жис-дихлоро-комплексов. Логарифмы констант скоростей пропорциональны свободным энергиям активации. Эта теория сольватации, если она верна, не дает возможности различить механизмы SN1 и SN2. Все это опять указывает на важную роль разрыва ионной связи в переходном состоянии.

Такое увеличение скорости реакции с увеличением числа заместителей является веским доказательством диссоциативного механизма реакции" Конечно, увеличение числа различных групп вокруг атома кобальта не должно было бы обусловливать протекание реакции до механизму Sj^2, при котором необходимо увеличение координационного числа до семи. С другой стороны, можно ожидать, что такое увеличение размера инертных лигандов будет способствовать механизму SN1T при котором координационное число уменьшается до пяти. Объяснение, вероятно, заключается в том, что стерические напряжения в комплексе вызывают его неустойчивость вследствие отталкивания и возмущения лигандов. При удалении одной группы, в данном случае хлорид-иона, пять остающихся в комплексе лигандов перегруппировываются и размещаются более свободно, благодаря чему пространственные напряжения могут быть сняты. Ускорение реакции, обусловленное избыточным сжатием групп в реагирующем веществе, наблюдалось в больших по объему органических галогенидах . Доказательством того, что пространственное напряжение исходного комплекса ответственно за скорость реакции, является обнаруженная для комплексов никеля с рядом диаминов корреляция констант диссоциации и скоростей гидролиза

Для пентаамминов кобальта порядок реакционной способности, поскольку речь идет о влиянии уходящей группы, следующий: NOr >Г > Вг- > Н20 > NН3 > N02>S042- > Н2РО; > СН3С02->NH3>NCS~ОН . Этот порядок хорошо согласуется с ожидаемым на основе устойчивости комплексов. (см. таблицу 2)

Для случая, когда уходящая группа является однозарядным анионом, линейная зависимость выполняется прекрасно. Более того, тангенс угла наклона прямой линии равен единице. Как отметил Лэнг-форд - это указывает, что природа группы X в интермедиате та же, что я в исходном веществе, т. е. X — это сольватированный анион.

Такой вывод согласуется с теоретическими выводами авторов о механизме реакции а именно: разрывающаяся связь гораздо более важна, чем связь, образующаяся в активированном комплексе. Однако то, что тангенс угла наклона равен единице, не говорит однозначно о роли вступающей в комплекс молекулы воды. При переходе от отсутствия связи к сильной связи допускается все что угодно. Согласно аргументации Хэммонда невероятно, чтобы вступающая группа была сильно связана в активированном комплексе. Нелогичность заключается в том, что в переходном состоянии молекула воды связана с центральным ионом лишь слабой связью, если вообще связана. Если вступающая молекула воды в некоторой степени связывается, то имеет место упомянутый ранее механизм диссоциации с помощью растворителя. Если же специфического связывания молекулы воды не происходит, то вовсе не обязательно, чтобы структура с координационным числом пять, сохранившаяся за счет потери X, была интермедиатом в кинетическом смысле. Реакция с ближайшим потенциально возможным лигандом могла бы происходить более легко, чем перегруппировка оболочки из молекул растворителя, окружающих комплекс 179а]. Таким образом, внутренний обмен групп в первой и во второй координационных сферах возможен или с помощью, или без помощи нуклеофильного агента.

Из табл. 1 можно видеть, что комплексы хрома реагируют быстрее, чем аналогичные соединения кобальта, и что энергии активации примерно на 2 ккал меньше, чем для хрома. На основании данных об энергии активации и скоростях реакций получают более надежные выводы, чем при рассмотрении только скоростей реакций, поскольку увеличение скорости реакции при повышении температуры будет значительнее для соединений с большей энергией активации. Действительно, подобное соединение может реагировать медленнее, чем другое соединение, при низкой температуре, но более быстро при высокой температуре. Это возможно, однако, лишь в том случае, если множитель А в выражении k = Ae~Ea/RT больше, чем для другого соединения. К сожалению, энергии активации обычно определены с меньшей точностью, чем константы скорости.

Большая скорость реакции и более низкое значение Еа для системы d3 по сравнению с системой d6 следуют из теории кристаллического поля. Разность энергий не так велика, как можно было бы ожидать. Полное удаление иона С1- из координационной сферы пентаамминового комплекса вызывает изменение ЭСКП, которое также можно определить. Значение Dq для иона С1- лишь немного больше, чем половина этой величины для NH3. Оценка ЭСКП для Co(NH3)5Cl2+ дает 22/> Dq, где Dq — значение ЭСКП для NH3. При образовании квадратной пирамиды с КЧ 5 ЭСКП уменьшается до 20Dq. Таким образом, потеря энергии стабилизации составляет 2Dq, или 12 ккал. Для Co(NH3)5Cl24" потеря энергии должна быть в два раза меньше этой величины, т. е. 6 ккал. Теоретическое значение разности в энергиях активации составляет около 6 ккал. Для механизма диссоциации, которой способствует растворитель, с реализацией в переходном состоянии конфигурации октаэдрического клина ожидаемое значение разности ЭСКП должно быть немного меньше 6 ккал.

Геометрическая изомерия

Октаэдрическая модель дала возможность легко объяснить несколько известных в то время случаев изомерии соединений диацидотетраминового типа. Наряду с этим она позволила предвидеть ряд новых случаев геометрической изомерии.

Прежде всего нужно было показать на опыте, что цистрансизомерия соединений диацидотетраминового типа действительно не зависит от химической природы координированных групп. С этого собственно и было начато. После установления координационной теории Вернер с учениками в течение нескольких лет синтезировал громадное количество геометрически изомерных соединений, главным образом кобальта и хрома. При этом с абсолютной очевидностью было показано, что, как этого и требует модель, цистрансизомерия. характерна не только для соединений диацидотетраминового тийа, но и вообще для соединений, содержащих комплексные ионы состава [Меа4Ь2]. Разумеется, совершенно не обязательно в этом случае, чтобы роль а играли именно нейтральные молекулы, а роль b — кислотные остатки.

Судя по этой модели, можно было с уверенностью ожидать наличия такой изомерии не только для соединений типа |Go(NH3)4Cl2]X или [CoEn2(N02)2]X, но также и для соединений типа [CoEn2(NH3)2]X3 или [Сo(NH3)4Py2]X3. Чтобы дать представление о степени обоснованности этих следствий октаэдрической модели, приведем сводку изомерных рядов соединений кобальта, большинство которых было получено и изучено к 1913 г. К этому времени были известны следующие ряды изомерных соединений:

1) [Co(NH3)4(N02)2]X 7) [CoEnaNOaCl]X

2) [Сo(NH3)4Cl2]X 8) [CoEn2(ONO)2]X

3) Me[Co(NH3)4(S03)2] 9) [СоЕп2Вг2]Х

4) Me[Co(NH3)4(Cr04)2] 10) [CoEn2(H20)2]X3

5) [CpEnaChl'X 11) [CoEn2(H20)(OH)]X

6) [CoEn2(N02b]X 12) [CoEn2(NH3)2]X3

13) [СоРп2С12]Х 21) [CoEna(NCS)NH8]X2

14) [CoEn2BrСl]X 22) [CoEn2N02NH3]X2

15) [GoEn2(NCS)Cl]X 23) [CoEn2H20(NCS)]X2

16) [GoEn2(NCS)Br]X 24) [CoEn2NH3H20]X3

17) [CoEn2(NCS)2]X 25) [CoEn2NH3OH]X2

18) [CoEn2(NGS)N02]X 26) [CoEnaNH3N03]X2

19) [CoEn2NH3Cl]X2 27) [CoEn(NH3)2Cl2]X

20) [CoEn2NH8Br]X2

Ряды З и 4 несколько отличаются от 1 и 2 тем, что во внутренней сфере находятся два двухвалентных кислотных остатка, из которых каждый занимает только одно координационное место. Заряд комплексного иона соответственно равен 1.

Ряд 8 изомерен с рядом 6. Различие между ними, действительно, обусловлено неодинаковым строением группы N02. Эта идея была, как уже известно, впервые высказана Иергенсеном .Однако каждый из рядов существует в двух геометрически изомерных модификациях.

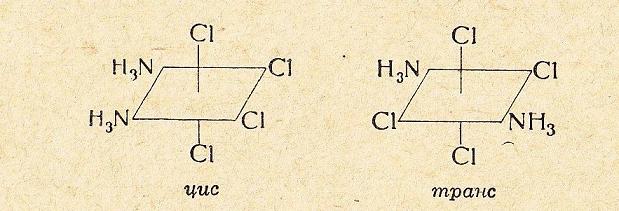
Совершенно очевидно, что приведенного материала вполне достаточно, чтобы считать данное в координационной теории объяснение изомерии соединений типа [Mea4b2 ] строго обоснованным.

С 1913 г. число геометрически изомерных рядов еще значительно увеличилось. Существенно новое при этом заключается в том, что изомерия была обнаружена и на соединениях ряда других металлов, в частности на соединениях Pt(IV), Ir(III) и Ir(IV), не говоря уже о соединениях Сг(Ш).

Получены также геометрически изомерные производные Ru(III) и Rh(III). Для Ru(III) Глеу и Брейель в 1938 г. синтезировали производные [Ru(NH3)4Cl2]X и [Ni(NНз) 4Вг2]Х. Изомерные соединения родия долго не удавалось синтезировать. В 1955 г. Н. К. Пшеницыну и Г. А. Некрасовойудалось синтезировать две формы состава [Rh(C7H602N)3l (производные салицилальдоксима), которые, возможно, являются геометрическими изомерами, а в 1960 г. Басолоприготовил изомерные соли [RhEn2Cl2]X. В 1953 г. Бэйлар и Хенеган синтезировали неизвестный до их работы цис-изомер состава [PtEn2Cl2]Cl2 и доказали его конфигурацию путем расщепления на оптические антиподы.

В 1957 г. автор этой книги совместно с Л.В. Врублевской 7 получил геометрические изомеры соли [PtPn2Cl2]Cl2.

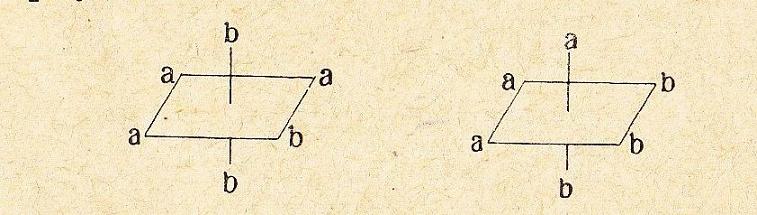
Изомерные ряды, о которых до сих пор шла речь, относились главным образом к соединениям тетраминового, пентаминового и гексаминового типов. Однако с точки зрения модели эта изомерия должна наблюдаться и у соединений других типов. Характерным примером геометрически изомерных соединений, относящихся к те-трацидодиаминовому типу, являются, например, уже давно известные производные четырехвалентной платины состава [Pta2X4] (где а — нейтральная молекула, X — одновалентный кислотный остаток). Известны многочисленные представители соединений этого типа с разными а и с разными X, и для всех них характерно наличие двух видоизменений, стоящих друг к другу в отношении цис-трапс-изомерии. Так, для частного случая, когда а — NH3, а X — С1, координационные формулы соответствующих изомеров представляются в виде:



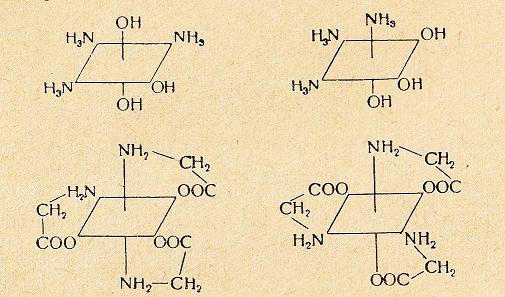
Заслуживает внимания, что для тетрацидодиамминового ряда соединений кобальта соответствующая изомерия пока еще не обнаружена. Соли состава Me [Co(NH3)2(N02)4] пока известны только в одной форме. Представлялось бы весьма интересным обнаружить эту изомерию, которая безусловно должна существовать. Надо вообще сказать, что максимум внимания исследователей был до последнего времени направлен главным образом на изучение изомерии соединений, относящихся к диацидотетраминовому типу.

Ценность октаэдрической модели заключается в том, что она позволяет предусмотреть число и строение изомеров для всех случаев, когда состав комплексного иона известен. Если возьмем для примера какое-либо соединение, относящееся к типу [Меа3Ь3], то, оперируя с моделью, можно предвидеть, что такие соединения также должны существовать в виде двух геометрически изомерных модификаций.

Строение этих модификаций выражается следующими координационными формулами:

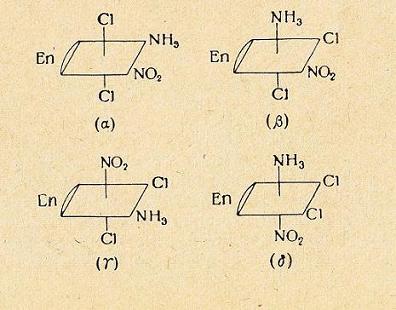


При попытке найти еще какое-нибудь третье взаимное расположение групп а и Ь, которое отличалось бы от двух только что приведенных, легко убедиться, что оно обязательно совпадает со, строением одного из приведенных изомеров, так что никаких других возможностей геометрической изомерии нет. При подобных операциях легче всего сравнивать характер отдельных координат октаэдра. В одном из изомеров имеются координаты:Ь, а—Ь и а—а. Во второмизомере все три координаты одинаковы: а—Ь, а—Ь и а—Ь. При таком способе сравнения различие обоих изомеров выступает с полной очевидностью. Из реально существующих соединений подобная изомерия обнаружена у соединений состава [Со(КН3)3(Н20)3]Хз у тригидроксотриамминкобальта [Со(КН3)з(ОН)3] и у соединений Сo(III) с гликоколем или аланином состава СoGl3 или СоАп3. Этот последний случай отличается от двух первых только тем, что здесь связанные с центральным атомом группы не являются независимыми друг от друга, но входят в состав циклов. Приведем развернутые координационные формулы обеих изомерных модификаций [Сo(N H3)3(OH)3], а также CoСl3:



При усложнении состава комплексного иона за счет увеличения разнообразия координированных заместителей число теоретически возможных изомеров будет быстро возрастать. Чтобы продемонстрировать это, оставаясь на основе имеющегося экспериментального материала, обратимся к соединению состава [PtEnNH3N02Cl2]X.

С помощью октаэдрической модели можно легко решить вопрос о числе возможных геометрических изомеров, отвечающих этому составу. Оказывается, что теория предвидит здесь следующие четыре изомерные формы:



Из этих четырех возможных изомеров И. И. Черняеву удалось получить три (α, β, γ,δ) и строго доказать их строение, применяя методы, принципы которых будут нами рассмотрены несколько ниже в связи с вопросом об определении конфигурации геометрических изомеров, в последних центральный атом имеет к. ч. 6.

И. И. Черняеву и О. Н. Адриановойв блестящей работе удалось синтезировать пять геометрических изомеров состава [PtEnNH3ClBrN02]X. Октаэдрическая модель предвидит для соединения этого состава шесть геометрических изомеров, которым, в соответствии с приведенной выше номенклатурой, должны быть присвоены следующие названия (для случая, когда во внешней сфере ион хлора):

Этилендиамйнамминхлоробромонитроплатехлорид

Этилендиаминамминбромохлоронитроплатехлорид

Этилендиаминамминнитрохлоробромоплатехлорид

Этилендиаминбромонитроамминхлороплатехлорид

Этилендиаминхлоронитроамминбромоплатехлорид

Этилендиаминбромохлороамминнитроплатехлорид

Строение полученных изомеров обосновано рядом методов.

Заключение

В ходе выполнения данной курсовой работы была выполнена поставленная задача - получения пурпуреосоли и исследования ее принадлежности к определенному типу солей, были выявлены некоторые характеристики данного соединения, механизмы его образования частично изучены побочные продуты синтеза и класс соединений, к которым относится синтезированное веществ. Частично рассмотрены реакции характерные для изучаемых соединений, и изомерия Изучены теории на основании, которых складывались представления о химии координационных соединений в целом.

Список использованной литературы

1. Гринберг. А. А. Введение в химию комплексных соединений. с. 6-9, 44-79. - М,1988.

2. Ключников. Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. с. 357-358. - М, 1966.

3. Босоло. Ф, Пирсон. Р. Механизмы неорганических реакций. с. 144-155. - М,1971

4. Глинка. Н. Л Общая химия. с. 354. - М, 2007

Приложение

Таблица 1

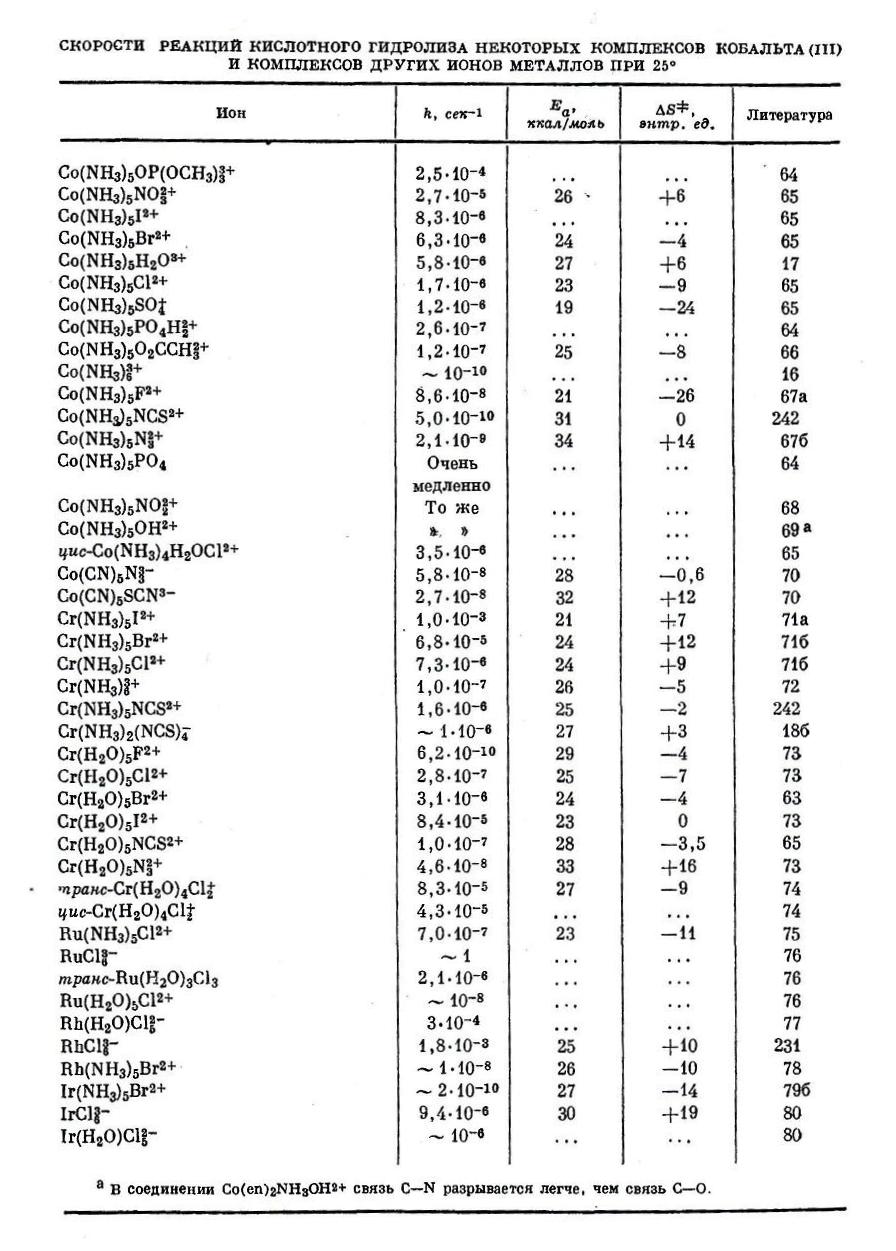


Таблица 2

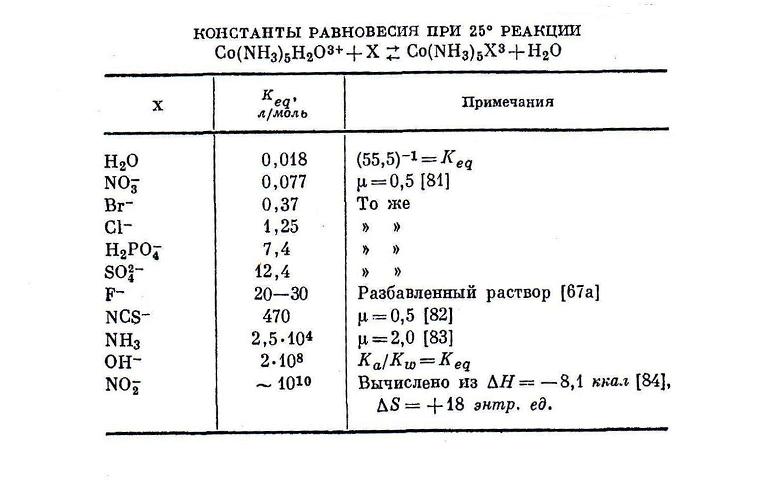


Таблица 3

