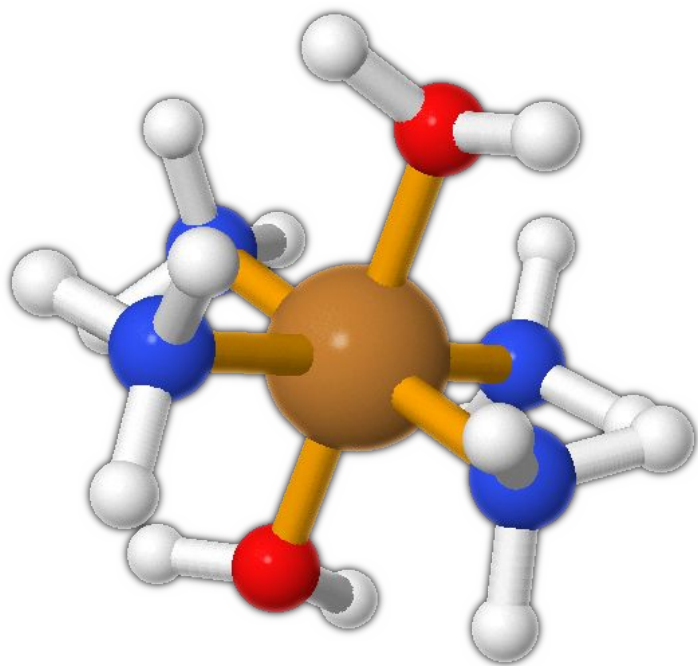


Аммиакаты

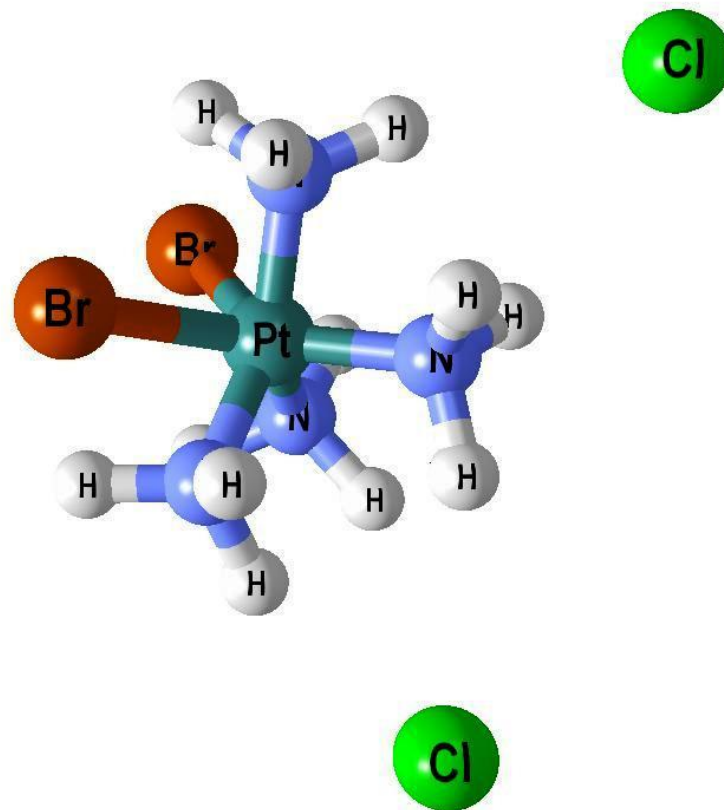
Аммиакаты

- Аммиак благодаря неподеленной паре электронов образует огромное количество комплексных соединений с ионами металлов – так называемых амминокомплексов (амминов) или аммиакатов. В отличие от органических аминов, в этих комплексах с атомом азота всегда связаны три атома водорода.
- NH_3 в роли лиганда называют «амин»; она связана с центральным атомом металла через атом N. Различают аммины анионного типа (напр., $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$), катионного (напр., $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$) и комплексы-неэлектролиты (напр., $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$).
- В зависимости от числа молекул координированного NH_3 аммины часто подразделяют на моно-, ди-, три-, тетр-, пент- и гексаммины.
- Аммиакаты различаются как по составу, так и по устойчивости в водных растворах, используются в аналитической химии для обнаружения и разделения ионов металлов.

Аммиакаты

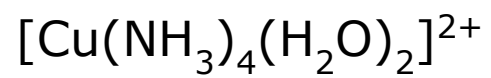
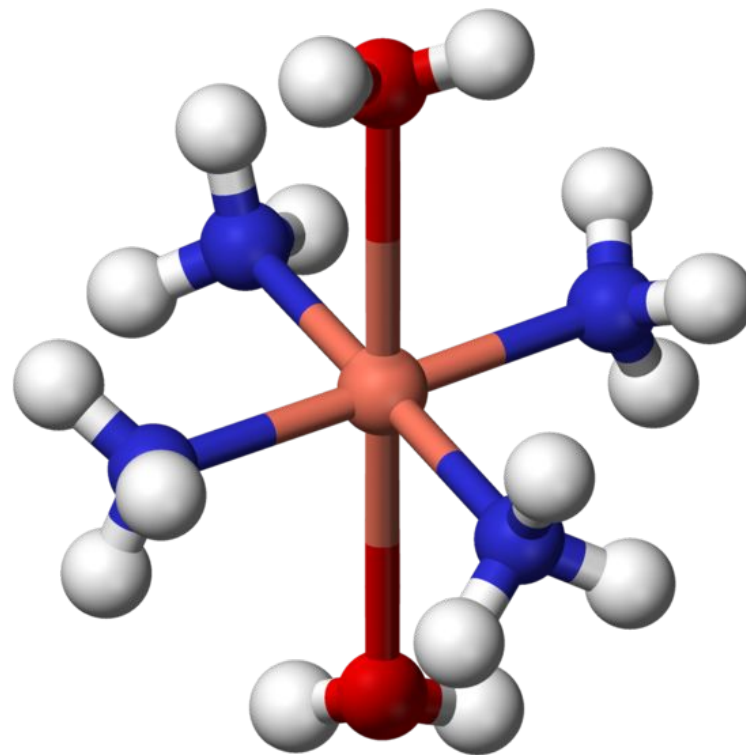
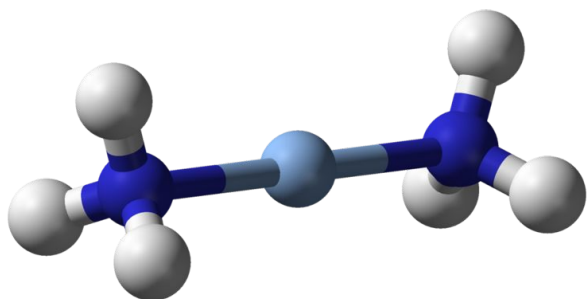


модель тетраамминдиаквамеди(II),
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$



модель триамминдибромплатины(IV)
хлорида $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_2\text{Cl}]^{2+}$

Аммиакаты



Аммиакаты

- **Получение**

- Получают аммиакаты либо взаимодействием солей с NH_3 в водном растворе, либо действием газообразного или жидкого NH_3 на твердые соли. Например, аммиачный комплекс меди образуется в результате реакции:
- $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- Как и в случае воды, комплексообразование с аммиаком часто сопровождается изменением окраски вещества.
- Белый порошок сульфата меди при растворении в воде дает голубой раствор медного купороса в результате образования аквакомплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При добавлении аммиака сначала осаждаются основные соли переменного состава зеленого цвета, легко растворимые в избытке реагента, затем этот раствор окрашивается в интенсивный сине-фиолетовый цвет, принадлежащий аминокомплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Аммиакаты

- **Получение**

- При получении аммиаката серебра вначале осаждается бурый оксид серебра (I), который растворяется в избытке реагента, образуя бесцветный прозрачный раствор:
- $2\text{AgNO}_3 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{разб.}] = \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O},$
- $\text{AgNO}_3 + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{конц.}] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}.$
- Аналогично безводный хлорид никеля(II) имеет золотисто-желтый цвет, кристаллогидрат $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ – зеленый, а аммиакат $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – светло-голубой.
- $\text{NiCl}_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Аммиакаты

- **Химические свойства**

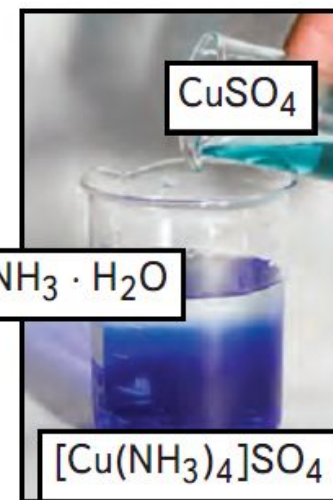
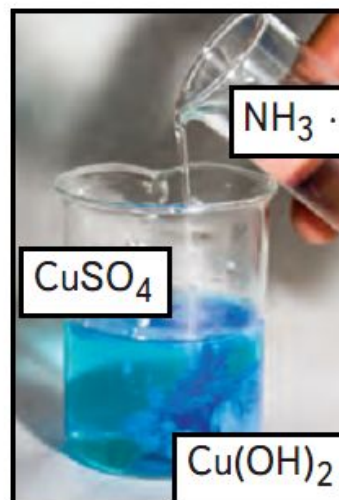
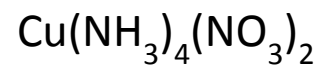
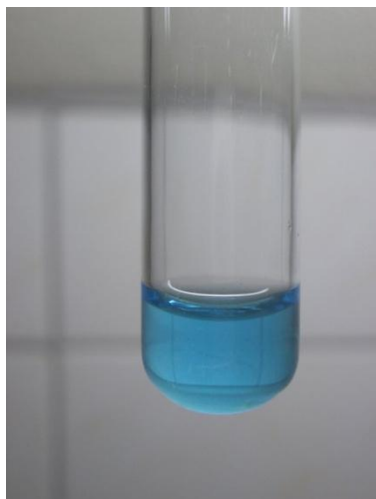
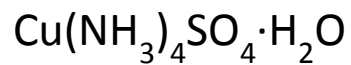
- Растворы аммиакатов довольно устойчивы, за исключением аммиаката кобальта (II) желто-бурого цвета, который постепенно окисляется кислородом воздуха в аммиакат кобальта (III) вишнево-красного цвета. В присутствии окислителей эта реакция протекает мгновенно.
- Образование и разрушение комплексного иона объясняется смещением равновесия его диссоциации. В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие в растворе аммиачного комплекса серебра смещается в сторону образования комплекса (влево) при увеличении концентрации Ag^+ и/или NH_3 . При уменьшении концентрации этих частиц в растворе равновесие смещается вправо, и комплексный ион разрушается. Это может быть обусловлено связыванием центрального иона или лигандов в какие-либо соединения, более прочные, чем комплекс.

Аммиакаты

- **Химические свойства**

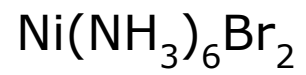
- Например, при добавлении азотной кислоты к раствору $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ происходит разрушение комплекса вследствие образования ионов NH_4^+ , в которых аммиак связан с ионом водорода более прочно:
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_4^+$,
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{HNO}_3 (\text{разб.}) = \text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{HCl} (\text{разб.}) = \text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$,
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{KI} (\text{разб.}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AgI}\downarrow + \text{KOH} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$.
- Аммиакаты разрушаются при любых воздействиях, которые удаляют (при нагревании) или разрушают (действием окислителя) молекулу аммиака, переводят аммиак в кислотной среде в катион аммония (катион аммония не содержит неподеленных пар электронов и поэтому не может выполнять функции лиганда), либо связывают центральный атом комплекса, например, в виде малорастворимого осадка:
- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2 + 6\text{NH}_3 (\text{г})$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 6\text{Br}_2 = \text{CuSO}_4 + 12\text{HBr} + 2\text{N}_2 (\text{г})$
- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NiSO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CuS}\downarrow + 2\text{NaOH} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

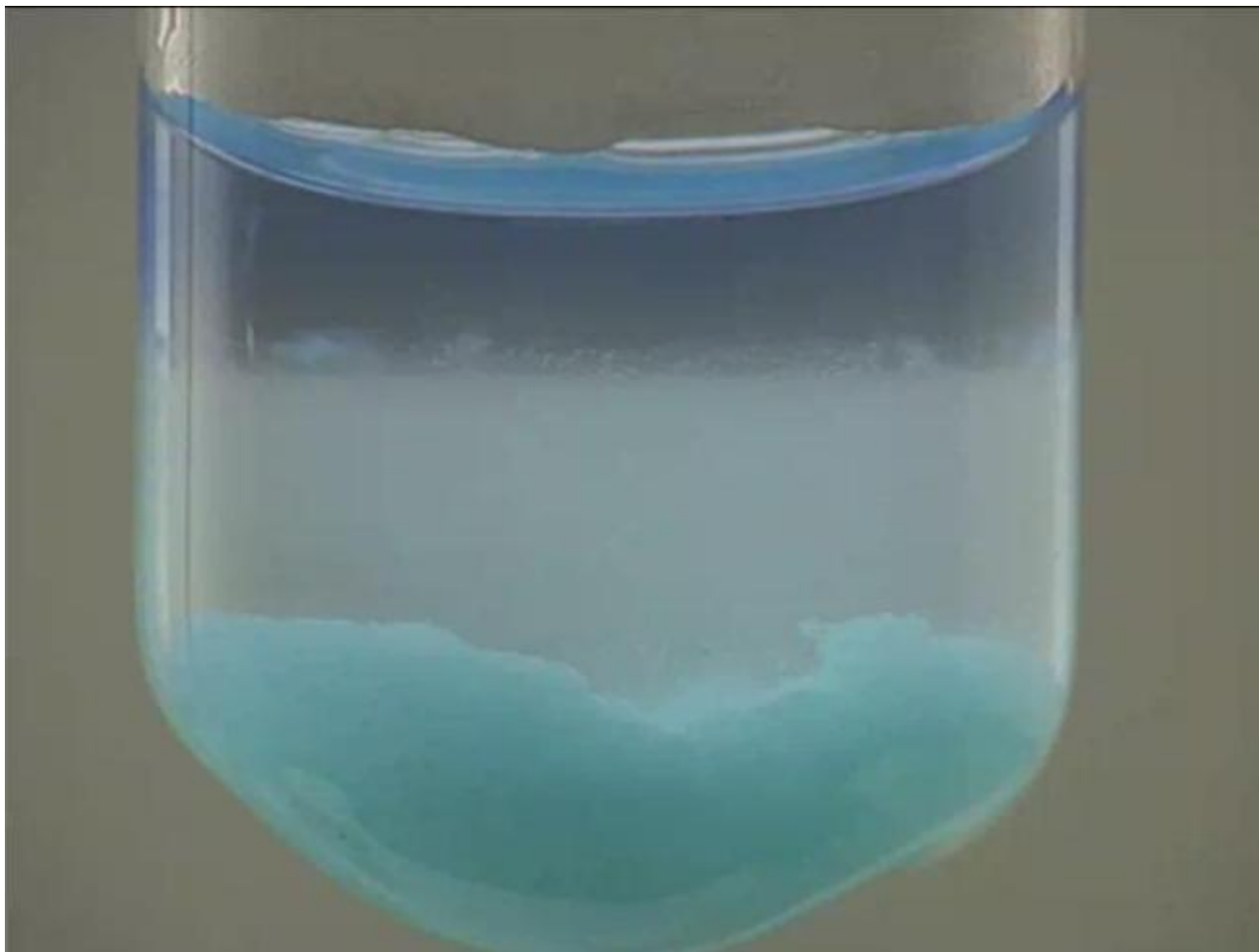
Аммиакаты



Продукты реакции CuSO_4 с небольшим количеством водного аммиака (слева) и с его избытком (справа)

Аммиакаты



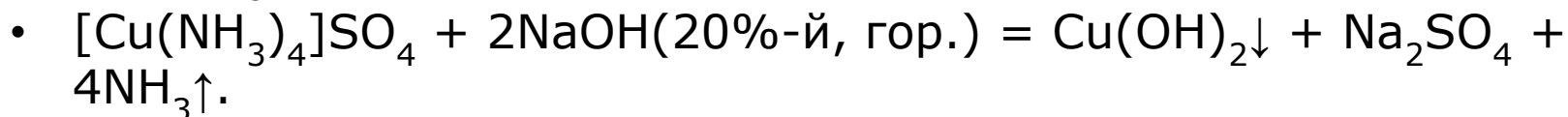
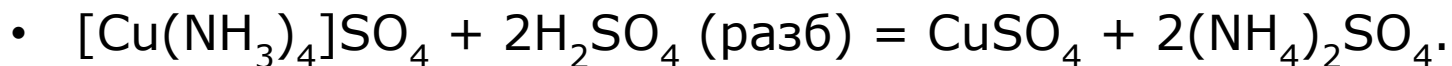


Если к раствору солей меди
добавить аммиак, сначала выпадет
голубой гидроксид меди, который
растворится в избытке аммиака с
образованием интенсивно-синего
аммиаката меди

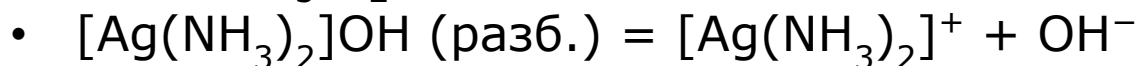
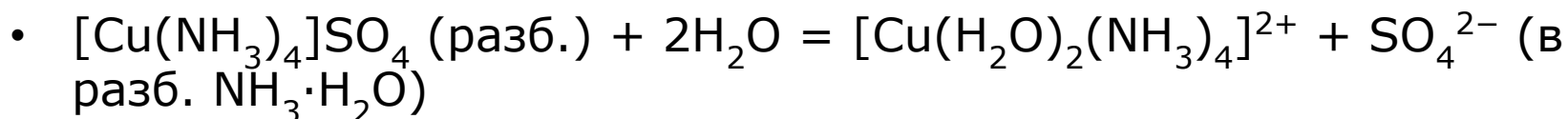
Аммиакаты

• **Химические свойства**

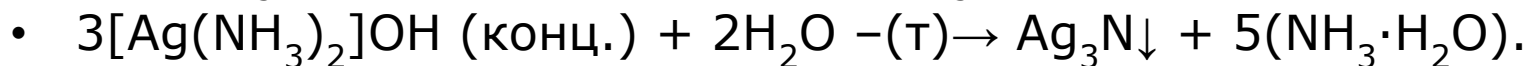
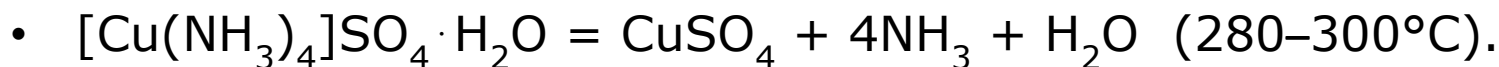
• Аммиакат меди можно разрушить как кислотой, так и щелочью:



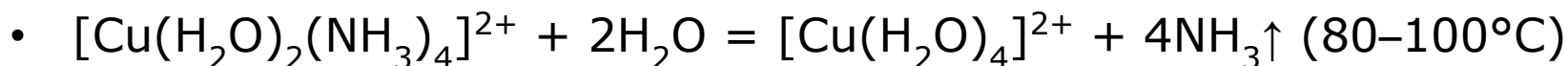
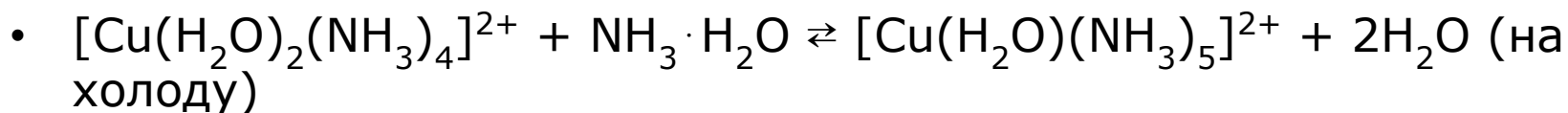
• Аммиакаты растворимы в воде:



• При нагревании или со временем аммиакаты также разрушаются:



• В аммиакатах возможен внутрисферный обмен молекул аммиака на молекулы воды

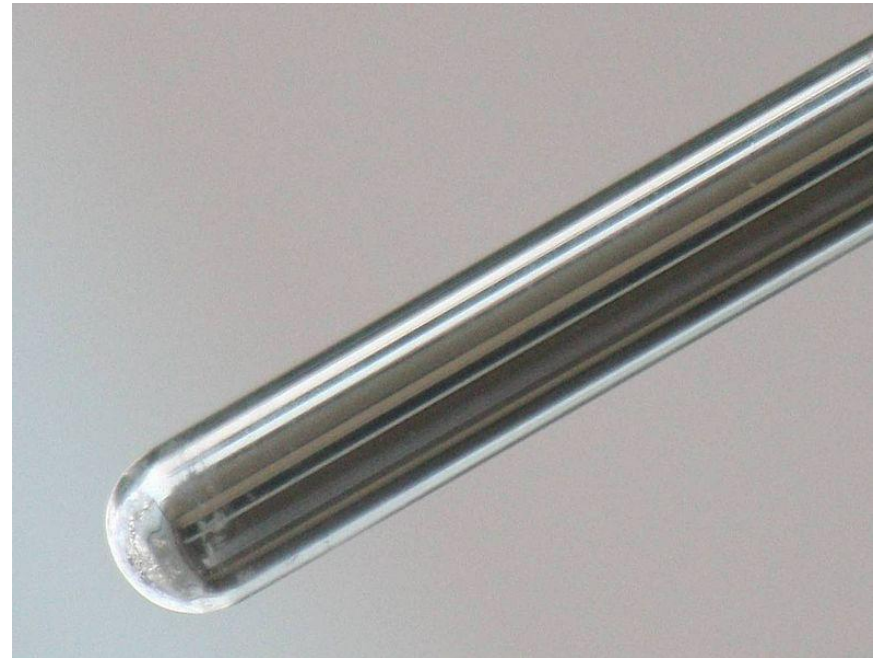
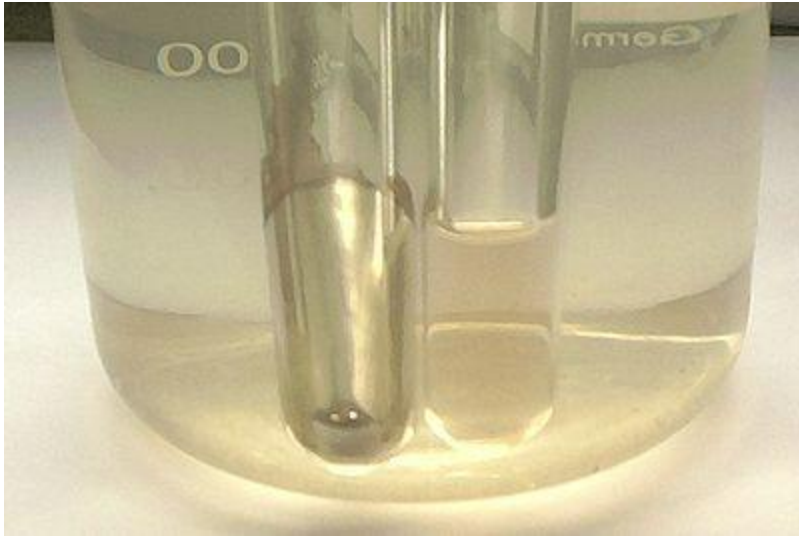


•

Аммиакаты

- **Химические свойства**
- **РЕАКТИВТОЛЛЕНСА** – щелочной раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. При взаимодействии с восстановителями образует серебро в виде черного осадка или блестящего «зеркала» на стенках реакционного сосуда (иногда при небольшом нагревании) – реакция серебряного зеркала. Применяется для обнаружения альдегидов, восстанавливающих сахаров, полигидроксифенолов, α -дикетонов, гидроксикарбоновых кислот, первичных кетоспиртов, аминофенолов, алкил- и арилгидроксиламинов, арил- и алкилгидразинов. Толленса реактив готовят непосредственно перед употреблением из растворов AgNO_3 , NaOH и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Предложен Бернхардом Толленсом в 1881 г.
- $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{HC}(\text{H})\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag}\downarrow + \text{NH}_4(\text{HCOO}) + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$

Аммиакаты



Аммиакаты

- Многие аммиакаты были получены в период становления химии и получали тривиальные названия: либо по фамилии открывателя, либо по окраске:
- Первое основание Рейзе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
- Соль Чугаева $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$
- Виолеосоли *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}$
- Лутеосоли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$
- Розеосоли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$
- Пурпуреосоли $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$
- Кроцеосоли *транс*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}$
- Празеосоли *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}$
- Флавосоли *цис*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}$
- Соль Рейнеке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$
- Соль Пейроне *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- Соль Рейзе *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- Соль Жерара *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
- Соль Клеве *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
- Соль Вокелена $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$
- Соль Эрдмана *транс*- $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$

Аммиакаты

- Многие аммиакаты были получены в период становления химии и получали тривиальные названия: либо по фамилии открывателя, либо по окраске:
- Соль Алена $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$
- Соль Бломстранда $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$
- Соль Гиббса $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$
- Первая соль Косса $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$
- Вторая соль Косса $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$
- Фиолетовая соль Миллона $[\text{PtCl}_4][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$
- Зеленая соль Бектона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$
- Зеленая соль Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
- Розовая соль Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$
- Соль Морланда $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_6[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$

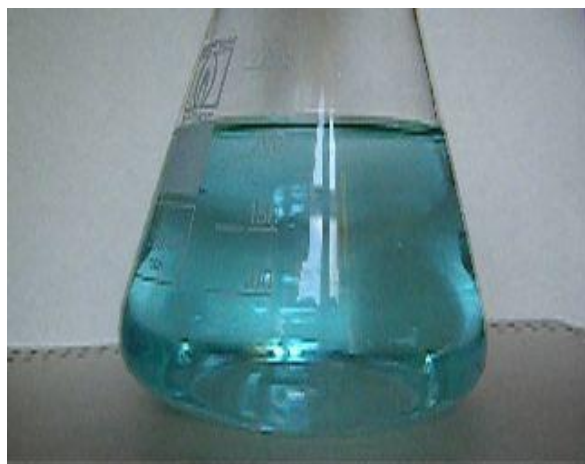
Аммиакаты

- Многие аминокомплексы достаточно устойчивы и могут быть получены в твердом состоянии.
- Твердый комплекс аммиака с хлоридом серебра был использован Майклом Фарадеем для сжижения аммиака. Фарадей нагревал комплексную соль в одном колене запаянной стеклянной трубки, а в другом колене, помещенном в охлаждающую смесь, собирался под давлением жидкий аммиак.
- Необычными свойствами обладает аммиачный комплекс тиоцианата (роданида) аммония. Если сухую соль NH_4NCS , охлажденную до 0°C , поместить в атмосферу аммиака, то соль «растает» и превратится в жидкость, содержащую 45% аммиака по массе. Эту жидкость можно хранить в склянке с притертой пробкой и использовать в качестве своеобразного «склада» аммиака.

Аммиакаты

- **Опыт. Окисление аммиаката меди (I) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ воздухом**
- В коническую колбу на 300 мл налейте на 2/3 объема воды. Растворите в ней примерно 0,5 г соли меди (II) – сульфата, ацетата или хлорида. Образуется голубой раствор. Небольшими порциями добавляйте к раствору концентрированный аммиак. Сначала будет образовываться голубой осадок гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который растворится в избытке аммиака с образованием синего аммиачного комплекса меди (II):
- $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
- После полного растворения осадка прилейте к раствору еще немного аммиака.

Аммиакаты



Аммиакаты

- Теперь добавьте в колбу кусочки зачищенной медной проволоки или стружки, чтобы она полностью покрыла дно колбы. После этого долейте немного воды так, чтобы свободный объем в колбе был 20–30 мл и герметично закройте ее пробкой.
- Оставим колбу стоять в укромном месте, перемешивая ее содержимое по несколько раз в день (следите, чтобы при этом не открылась пробка). Постепенно синий раствор станет бледнеть и со временем обесцветится. Скорость этого процесса зависит от условий (температуры, количества соли меди, взятой для эксперимента, частоты перемешивания и др.). В нашем случае для полного обесцвечивания раствора понадобилось 2–3 недели.
- Химизм этого процесса довольно прост. При взаимодействии меди с аммиачным комплексом Cu(II) образуется бесцветный аммиачный комплекс одновалентной меди. В результате этого синяя окраска раствора исчезает:
- $$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + \text{Cu} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$$

Аммиакаты



Аммиакаты

- Теперь сам опыт. Поставьте колбу на белый фон, а рядом с ней – пустой стакан (или банку). Зрители наблюдают закрытую колбу с бесцветным раствором. Предложите всем желающим убедиться, что в стакане ничего нет. Теперь откройте колбу и медленно перелейте раствор в стакан. От контакта с воздухом бесцветная жидкость станет слегка синей. Если содержимое стакана перемешать или продуть через него воздух с помощью пипетки, окраска раствора будет усиливаться, пока раствор не станет интенсивно синим. Впрочем, жидкость станет синей и без посторонней помощи, просто этот процесс будет длиться дольше, поскольку для диффузии кислорода в раствор нужно время.
- Аммиачный комплекс одновалентной меди легко окисляется кислородом воздуха до синего аммиачного комплекса двухвалентной меди:
- $$4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 8\text{NH}_3 = 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$$

Аммиакаты

