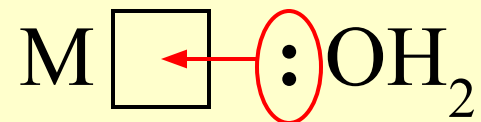


Химия элементов.

Комплексные соединения: типы и классификация. Методы получения и разрушения.
Решение задач.

Типы комплексных соединений.

1. Аквакомплексы

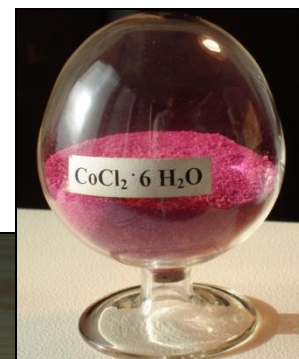


В водных растворах:

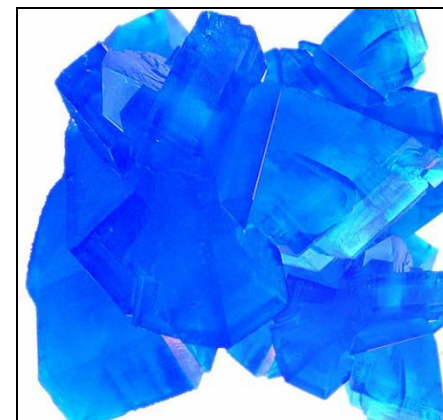
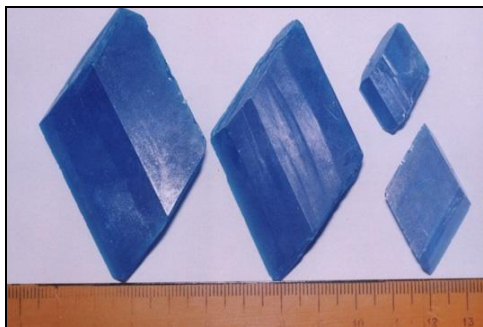
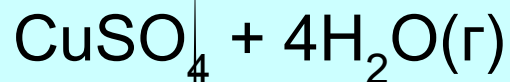
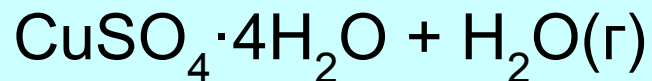
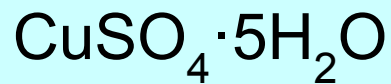
- $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \dots$

Кристаллогидраты:

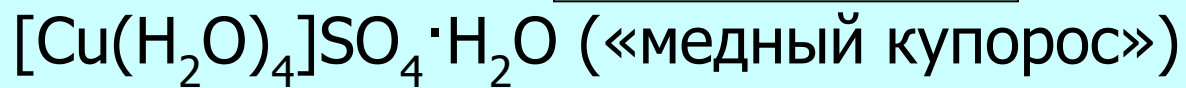
- $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$
- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



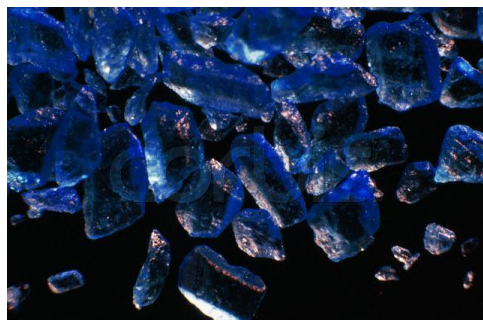
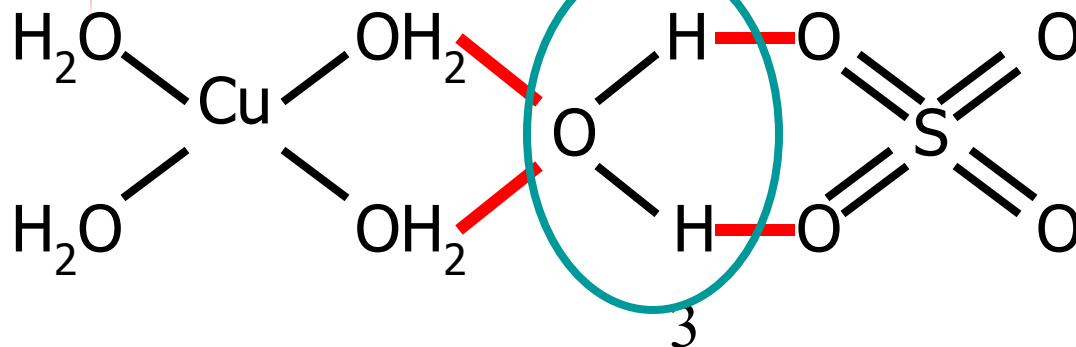
Термич. разложение:



Кристаллогидрат



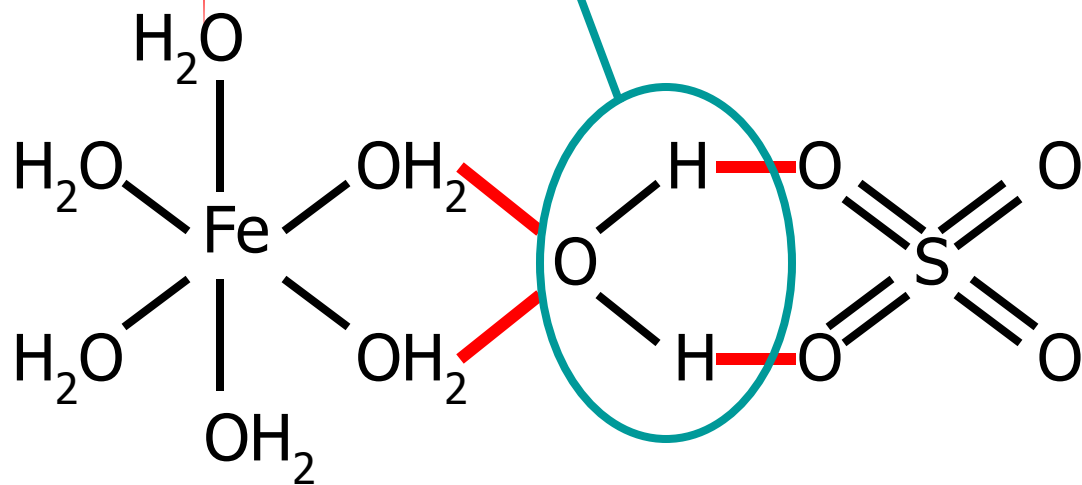
Аквакомплекс



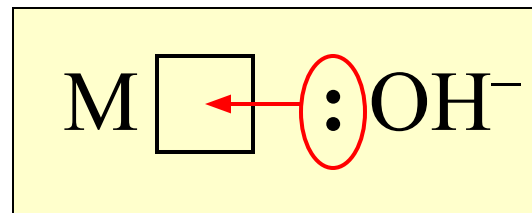
Кристаллогидрат



Аквacomплекс



2. Гидроксокомплексы



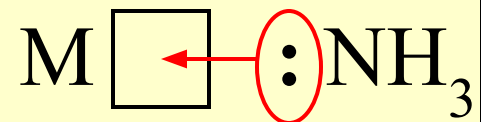
Получение:

- $\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{OH}^- (\text{изб.}) = [\text{Zn(OH)}_4]^{2-}; \text{pH} \gg 7$

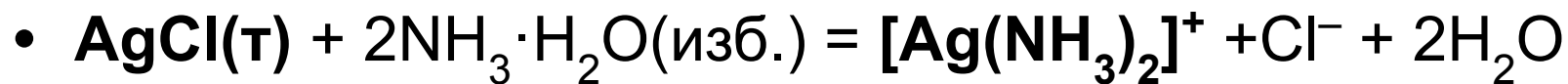
Разрушение:

- $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} (+\text{H}_3\text{O}^+)$
- $\square + \text{CH}_3\text{COOH}; \text{CO}_2; \text{NH}_4^+ (\text{сл.к-ты, pH} \approx 7)$
- $\text{Zn(OH)}_2(\tau)$
- $\square + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{сильн.к-ты, pH} < 7)$
- $[\text{Zn(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$
- Образование гидроксокомплексов характерно для амфотерных элементов.

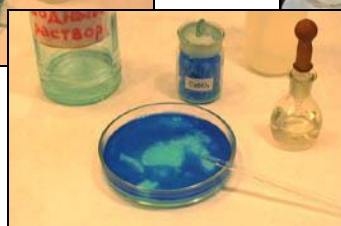
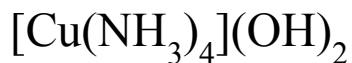
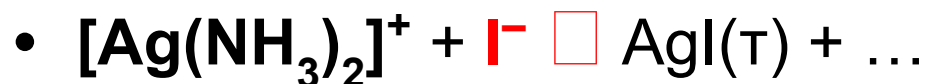
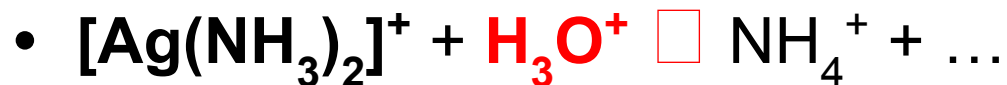
3. Аммины (аммиакаты)



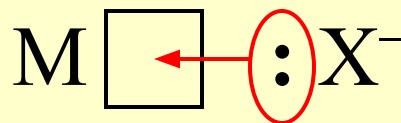
Получение:



Разрушение:



4. Ацидокомплексы



Получение:

- $HgI_2(\tau) + 2I^{-}(\text{изб.}) = [HgI_4]^{2-}$
- $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 6NCS^{-} = [Fe(NCS)_6]^{3-} + 6H_2O$

Разрушение:

- $[HgI_4]^{2-} + S^{2-} = HgS(\tau) + 4I^{-}$
- $[Fe(NCS)_6]^{3-} + 4F^{-} = [FeF_4]^{-} + 6NCS^{-}$



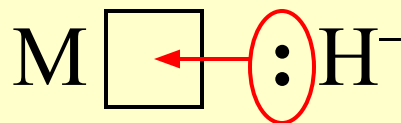
Получение и разрушение тиоцианатного к-са Fe(III)



$K_3[Fe(CN)_6]$

$K_4[Fe(CN)_6]$

5. Гидридокомплексы



Получение:

- $4 \text{NaH} + \text{B}(\text{OCH}_3)_3 = \text{Na}[\text{BH}_4] + 3\text{CH}_3\text{ONa}$ (при 250°C)
- $4 \text{LiH} + \text{AlCl}_3 = \text{Li}[\text{AlH}_4] + 3\text{LiCl}$
- $3 \text{Li}[\text{BH}_4] + \text{AlCl}_3 = \text{Al}[\text{BH}_4]_3 + 3\text{LiCl}$

Разрушение:

- $\text{Na}[\text{AlH}_4] + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 + 4 \text{H}_2\uparrow$ (ОВР)
- $2 \text{Na}[\text{BH}_4] + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{B}_2\text{H}_6\uparrow + 2 \text{H}_2\uparrow$ (ОВР)



$\text{Li}[\text{AlH}_4]$



$\text{Na}[\text{BH}_4]$

6. Анионгалогенаты

$M[\text{Э}\Gamma'_m \Gamma''_n]$ (Э, Γ' и Γ'' – галогены)

Получение:

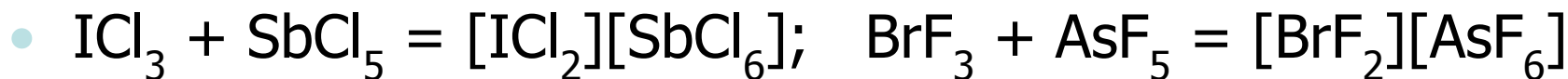


Разрушение:

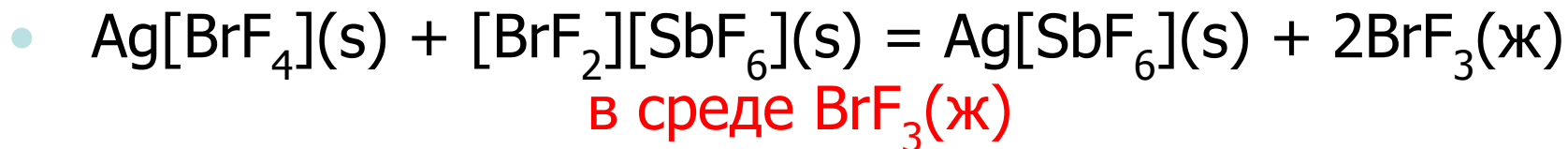
- $\text{K}[\text{I}(\text{I})_2] + t^\circ = \text{KI} + \text{I}_2(\text{r})$
- $\text{Cs}[\text{I}(\text{Br})(\text{Cl})] + t^\circ = \text{CsCl} + \text{IBr}(\text{r})$

7. Катионгалогены $[\text{Э}\Gamma'_m \Gamma''_n]\text{Z}$ (Э, Γ' и Γ'' – галогены)

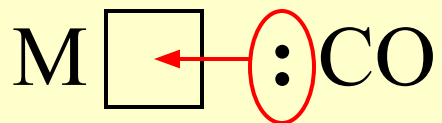
Получение:



Свойства:



8. Карбонилы



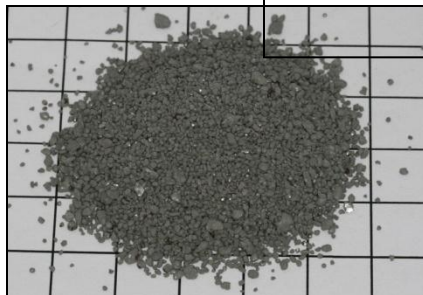
Получение:

- $Ni(\tau) + 4CO(\gamma) = [Ni(CO)_4](\text{ж})$ (ниже $50\text{ }^\circ\text{C}$)
тетракарбонилникель(0)

Разрушение:

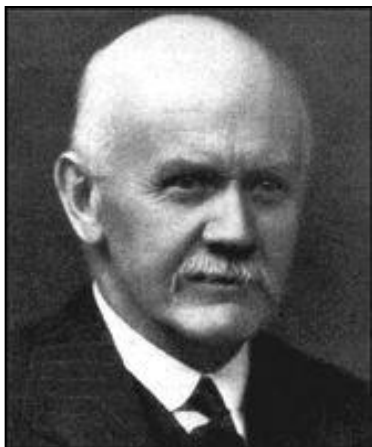
- $[Ni(CO)_4](\text{ж}) + t^\circ = Ni(\tau) + 4CO(\gamma)$ (выше $200\text{ }^\circ\text{C}$)
- $[Ni(CO)_4] + H_2SO_4(\text{разб.}) = NiSO_4 + 4CO\uparrow + H_2\uparrow$

Высокочистое железо
(карбонильный метод
очистки)



Состав карбонильных комплексов: $[Cr(CO)_6]$, $[Mn_2(CO)_{10}]$, $[Fe(CO)_5]$, $[Co_2(CO)_8]$ и др.

Правило Сиджвика для определения состава комплексов

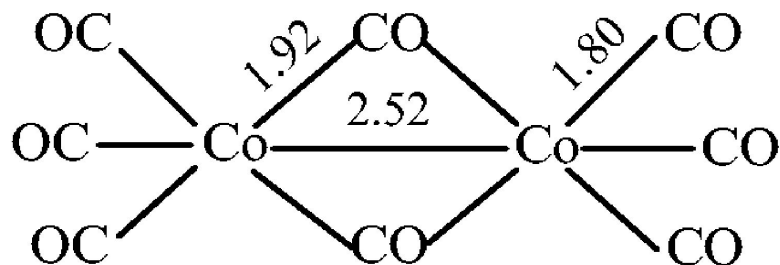


Н.-В. Сиджвик
(1873 –1952)

- Устойчивым является комплекс, в котором реализована 18-электронная оболочка из s-, p- и d-электронов М и x электронных пар лигандов (L)
- ${}_{26}\text{Fe}^0 [\text{Ar}]3d^64s^2 \parallel {}_{36}\text{Kr}$
- $18 - 8 = 10e^-$
- или $36 - 26 = 10e^-$
- $x = 10/2 = 5$ эл.пар (5 молекул CO)
- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ пентакарбонилжелезо

Правило Сиджвика (примеры)

- * ${}_{27}\text{Co}^0 [\text{Ar}]3d^74s^2 \parallel {}_{36}\text{Kr}$
- * $18 - 9 = 9e^-$;
- * $x = 9/2 = 4,5$ (?)
- * радикал [$\cdot\text{Co}(\text{CO})_4$]
- * тетракарбонилкобальт
(неустойчивый)
- * димер [$\text{Co}_2(\text{CO})_8$] (уст.)
октакарбонилдикобальт

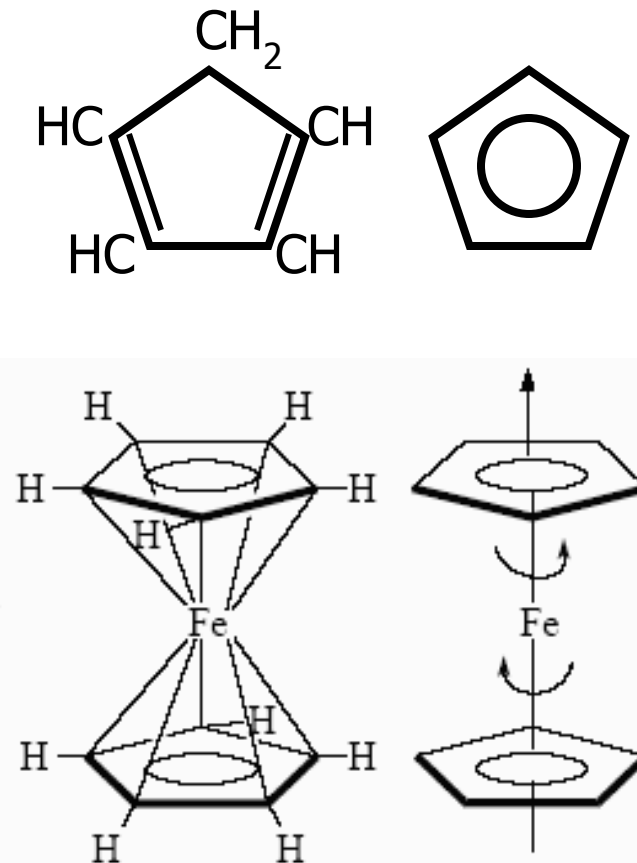


- ${}_{23}\text{V}^0 [\text{Ar}]3d^34s^2 \parallel {}_{36}\text{Kr}$
 $18 - 5 = 13e^-$;
- $x = 13/2 = 6,5$ (?)
- радикал [$\cdot\text{V}(\text{CO})_6$] (неуст.)
или комплексное.
соединение
 $\text{K}[:\text{V}^{-1}(\text{CO})_6]$
гексакарбонилванадат(-I)
калия (уст.)

9. π-комплексы

L – этилен C₂H₄, бензол C₆H₆,
циклопентадиен C₅H₆ и т.п.

- **Получение:**
- циклопентадиен C₅H₆ – слабая кислота HL
- $2 \text{Na} + 2\text{HL} = 2\text{NaL} + \text{H}_2 \uparrow$
циклопентадиенилнатрий
- $\text{FeCl}_2 + 2\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5) (+\text{thf}) =$
 $= [\text{Fe}^{\text{+II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] + 2\text{NaCl}$
(в среде тетрагидрофурана)

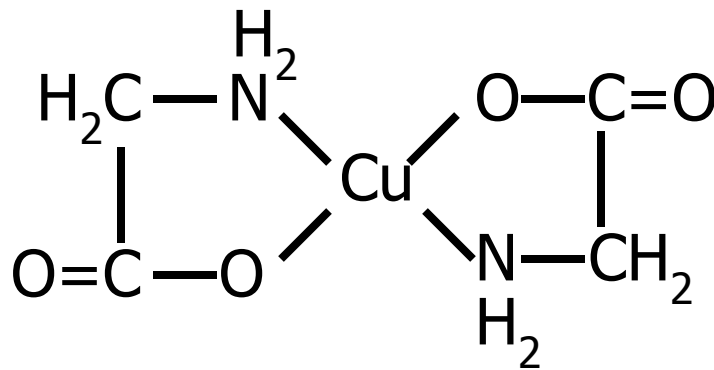


бис(циклопентадиенил)железо
[Fe(C₅H₅)₂] (**ферроцен**)

Другие π-комплексы:
[Cr(C₆H₆)₂] – дибензолхром,
[Mn^I(CO)₃(cp)] – цимантрен,
[Co(cp)₂]OH

10. Хелаты

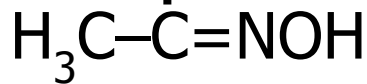
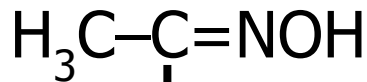
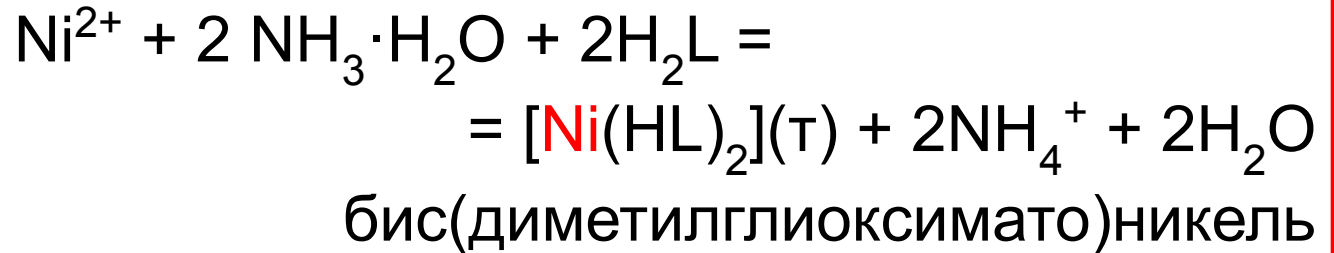
- Внутр. сфера состоит из **циклич. группировок**, включающих **M** (комплексообразователь)
- $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – α -аминоуксусная кислота (глицин)
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} = [\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (глицинат-ион) - бидентатный лиганд



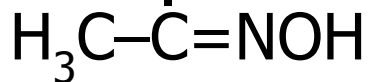
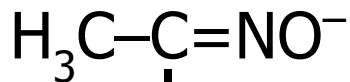
Реакция Чугаева



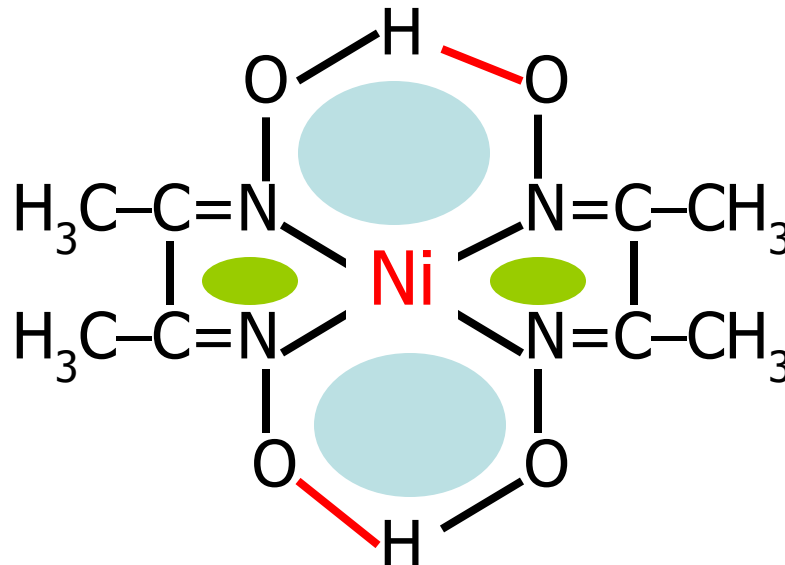
Л. А. Чугаев
(1873–1922)



диметилглиоксим H_2L



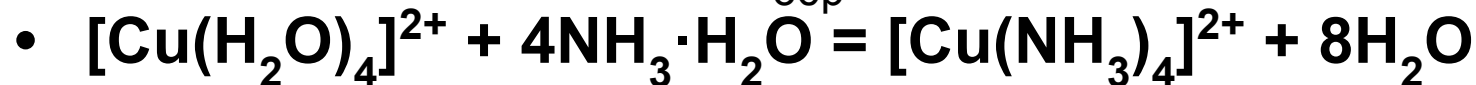
диметилглиоксимат-ион HL^-



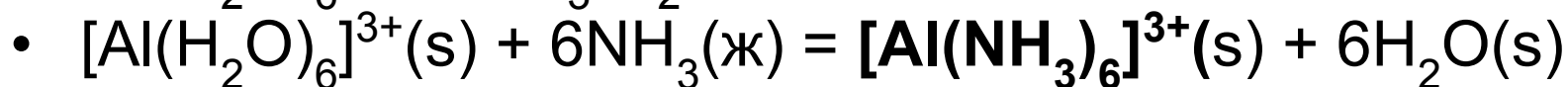
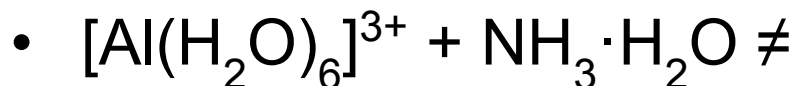
Методы синтеза комплексных соединений

- **Реакция обмена лигандов**

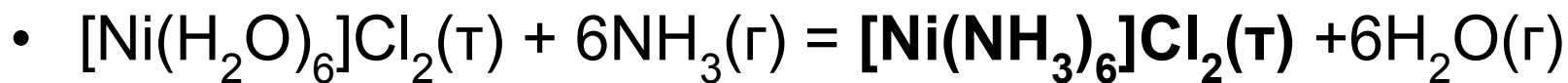
А) **в водном растворе** ($\beta_{\text{обр}}$, принцип Ле Шателье):



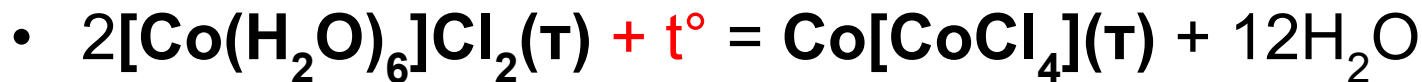
Б) **в неводном растворителе:**



В) **без растворителя:**



Г) **внутримолекулярный обмен лигандов в тв. фазе:**



розовый

синий

Методы синтеза комплексных соединений

Д) ОВР + реакции обмена лигандов

+Ок.+ L

- $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_6]^{3+}$
- Ок.: H_2O_2 , KNO_2 ... L – NH_3 , NO_2^- ...
- Примеры:
- $2\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 + 12\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})\text{Cl}_2$
- $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 + 7\text{KNO}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} =$
 $= \text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_6] \downarrow + \text{NO} \uparrow + 2\text{KCl} + 2\text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$

+ Вс

- $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-} \rightarrow [\text{Ni}^{\text{0}}(\text{CN})_4]^{4-}$

Растворение осадка при комплексообразовании

- $\text{AgBr}(\tau) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$; $\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}$
- $\text{Ag}^+ + 2 \text{SO}_3\text{S}^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$; $\beta_{\text{обр}} = 4 \cdot 10^{13}$
- $\text{AgBr}(\tau) + 2 \text{SO}_3\text{S}^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-} + \text{Br}^-$;
• $K_c = ?$

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2^{3-}][\text{Br}^-][\text{Ag}^+]}{[\text{SO}_3\text{S}^{2-}]^2 [\text{Ag}^+]} = \text{ПР}_{\text{AgBr}} \times \beta_{\text{обр}}$$

$$K_c = \text{ПР}_{\text{AgBr}} \times \beta_{\text{обр}} = 7,7 \cdot 10^{-13} \times 4 \cdot 10^{13} = 30,8 \gg 1$$

Наблюдается растворение осадка (смещение
равновесия вправо \rightarrow)

Реакция обмена лигандов

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + 6 \text{NH}_3$; $K_c = ?$
- $\text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $\beta_{\text{обp}(1)} = 1,6 \cdot 10^{35}$
- $\text{Co}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$; $\beta_{\text{обp}(2)} = 1,0 \cdot 10^{64}$

$$K_c = \frac{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} [\text{NH}_3]^6 [\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} [\text{CN}^-]^6 [\text{Co}^{3+}]} = \frac{\beta_{\text{обp}(2)}}{\beta_{\text{обp}(1)}}$$

$$K_c = \beta_{\text{обp}(2)} / \beta_{\text{обp}(1)} = (1,0 \cdot 10^{64}) / (1,6 \cdot 10^{35}) = 6,2 \cdot 10^{29} \gg 1$$

Наблюдается смещение равновесия вправо →

Разрушение комплекса

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4 \text{NH}_4^+$;
• $K_c = ?$
- $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $\beta_{\text{обp}} = 7,9 \cdot 10^{12}$
- $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_k = 5,75 \cdot 10^{-10}$

$$K_c = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_4^+]^4 [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] [\text{H}_3\text{O}^+]^4 [\text{NH}_3]^4} = \frac{1}{\beta_{\text{обp}} K_k^4}$$

$$K_c = 1 / (7,9 \cdot 10^{12} \cdot 5,75^4 \cdot 10^{-40}) = 1,16 \cdot 10^{20} \gg 1$$

Наблюдается разрушение аммиачного комплекса в кислотной среде (смещение равновесия вправо \rightarrow)

Направление реакции

- $\text{CuCN(т)} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCN} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 - $K_c = ?$
- $\text{Cu}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$; $\beta_{\text{обp}} = 1,0 \cdot 10^{24}$
- $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{к}} = 4,93 \cdot 10^{-10}$
- $\text{CuCN(т)} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{CN}^-$; $\text{ПР}_{\text{CuCN}} = 3,2 \cdot 10^{-20}$

$$K_c = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-][\text{Cu}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}][\text{CN}^-]^2[\text{Cu}^+]} = \beta_{\text{обp}} \cdot K_{\text{к}} \cdot \text{ПР}_{\text{CuCN}}$$

$$K_c = 1,0 \cdot 10^{24} \cdot 4,93 \cdot 10^{-10} \cdot 3,2 \cdot 10^{-20} = 1,6 \cdot 10^{-6} \ll 1$$

Растворение осадка не наблюдается (равновесие смещено влево ←)