МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Авторы-составители

Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть IV. Решебник к учебно-методическому пособию «Комплексные соединения в неорганической химии»

Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия»

Саратов, 2018

Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии. Часть IV. Решебник к учебно-методическому пособию «Комплексные соединения в неорганической химии». Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов – 2018. - 72 с.

Комплект учебно-методических пособий составлен преподавателями Института химии, которые в течение ряда лет реализуют изучение комплексных соединений в различных смежных дисциплинах. Предназначен для студентов Института химии СГУ направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия» и необходим в 3 семестре 2 курса при изучении дисциплины «Общая и неорганическая химия», раздел «Металлы и их соединения».

Комплект учебно-методических пособий состоит из 4 книг:

1 – «Основные понятия химии комплексных соединений»;

2 – «Строение комплексных соединений»;

3 - «Свойства комплексных соединений.

Каждое из трех пособий содержит теоретический материал, большое число различных примеров с решением. В конце каждого пособия приведены задания для самостоятельной работы студента. Имеется глоссарий, перечень знаний и умений, которыми должны владеть студенты.

4 – «Решебник» с подробным и доступным для студентов описанием хода решения заданий на основе изученного материала.

Комплект учебно-методических пособий может быть полезным для студентов других направлений подготовки, а также при освоении смежных дисциплин в качестве дополнительной литературы.

Рекомендует
Кафедра общей и неорганической химии
Кафедра аналитической химии и химической экологии
Кафедра органической и биоорганической химии
Института химии СГУ
НМС Института химии СГУ

Рецензент
Доцент кафедры общей и неорганической химии, к.х.н. Акмаева Т.А.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

ЧАСТЬ IV

РЕШЕБНИК К УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОМУ ПОСОБИЮ «КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Содержание

стр.

Введение……. 5

Часть 1. Основные понятия химии комплексных соединений…… 6

Часть 2. Строение комплексных соединений……..…….. 17

2.1. Теории строения комплексных соединений……. 17

2.2. Изомерия комплексных соединений…… 32

2.3. Окраска комплексных соединений…… 43

Часть 3. Свойства комплексных соединений…… 53

3.1. Равновесия в растворах комплексных соединений……... 53

3.2. Окислительно-восстановительные реакции

с участием комплексных соединений…… 65

Заключение……. 71

Литература…….. 72

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Введение

Учебно-методическое пособие составлено преподавателями Института химии. Включает подробные решения ко всем вопросам, упражнениям и задачам всего комплекта пособий «Комплексные соединения в неорганической химии». Химия комплексных соединений рассматривается при изучении многих химических дисциплин, поэтому студенты и преподаватели, работающие с ними должны иметь разнообразный запас учебного материала. При изучении химии преподавателями преимущественно используется описательная часть теоретического материала. Решение задач различного типа – один из способов совершенствования процесса обучения: происходит глубокое и осознанное овладение изучаемого материала; определение степени усвоения знаний и умений; происходит оценивание способности студентов практического использования освоенных знаний.

Освоение предлагаемого материала развивает интерес студентов к химии и смежным дисциплинам, формирует мировоззрение в целом, активизирует деятельность студентов.

В соответствии с современными государственными стандартами ВО при решении задач реализуется компетентностный подход к обучению. В зависимости от индивидуальных познавательных особенностей студентов основная часть преподавателей высшей школы использует в настоящее время модульное обучение, индивидуальное (персонализированное) обучение. Наиболее распространенными методами является анализ конкретных ситуаций, который стимулирует обращение обучающихся к различным источникам информации, усиливает стремление студентов к приобретению знаний для получения ответов на предлагаемые вопросы.

Химическая учебная задача – это модель проблемной ситуации, решение которой требует от обучающихся мыслительных и практических действий на основе знаний законов, теорий и методов химии, направленная на закрепление, расширение знаний, умений, навыков и развития химического мышления.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Часть 1. Основные понятия химии комплексных соединений

1. Определите степень окисления металла-комплексообразователя в каждом из следующих соединений:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ $K[Pt(NH_3)Cl_5]$

Решение:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ *- суммарный заряд ионов внешней сферы равен 3-. Молекулы аммиака электронейтральны. Следовательно, центральный атом-комплексообразователь имеет заряд 3+.*

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ *- комплексная частица электронейтральна; лиганды - ионы хлора имеют суммарный заряд, равный 2-; аммиак - электронейтральные частицы; ион-комплексообразователь имеет степень окисления +2.*

$K[Pt(NH_3)Cl_5]$ *- заряд внутренней сферы комплексной частицы равен 1. Молекула аммиака (лиганда) нейтральна; ионы хлора имеют суммарный заряд, равный 5-. Ион-комплексообразователь имеет степень окисления +4.*

2. Определите координационное число металла-комплексообразователя:

$K_2[PtCl_6]$ $K[Pt(NH_3)Cl_5]$ $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$

Решение:

$K_2[PtCl_6]$ *- хлорид-ион является монодентатным лигандом, центральный атом имеет степень окисления +4, характерное координационное число равно 6.*

$K[Pt(NH_3)Cl_5]$ *- хлорид-ион является монодентатным лигандом, аммиак также монодентатный лиганд; центральный атом имеет степень окисления +4, характерное координационное число равно 6.*

$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ *- аммиак, являющийся лигандом в данном соединении, проявляет свойства монодентатного лиганда, координационное число центрального иона-комплексообразователя равно 4.*

3. Составьте названия комплексных соединений:

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Cr(CO)_6]$, $H_2[PtCl_6]$

Решение.

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ *- ион внешней сферы (SO_4^{2-}) имеет заряд 2-, комплексный ион имеет заряд 2+: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, а само комплексное соединение относится к катионным комплексам, следовательно, его название начинается с иона внешней сферы: Сульфат. В названии*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

комплексного иона сначала называем лиганд и указываем его количество: число лигандов равно 4 молекулы аммиака, при этом молекула аммиака имеет название "аммин" 4 молекулы будут называться тетрааммин $(NH_3)_4$. Так как комплекс катионный, то комплексообразователь называется в родительном падеже с указанием степени окисления: Cu - меди (II). Собираем все сказанное воедино, получаем: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ - сульфат тетраамминмеди(II).

$K_4[Fe(CN)_6]$ *- анионный комплекс, так как заряд комплексного иона имеет знак минус: $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Название начинаем с лигандов, с указанием их количества: гексациан**о** $(CN)^-_6$. Остается дать название комплексообразователя как солеобразующего элемента, то есть к названию элемента прибавляем суффикс "ат" и указываем его степень окисления. В данном комплексном ионе железо имеет степень окисления +2 Fe^{+2}, следовательно, название будет звучать: феррат (II). И в последнюю очередь называем катионы внешней сферы в родительном падеже - калия. Таким образом, $K_4[Fe(CN)_6]$ - гексацианоферрат(II) калия.*

$[Cr(CO)_6]$ *- название формируем с лигандов и их количества: CO - карбонил, 6 лигандов - гексакарбонил. Так как комплекс нейтральный, то используется название металла в именительном падеже: Cr - хром (0). Так как степень окисления хрома равна 0, то ее не указывают. Собираем все воедино: $[Cr(CO)_6]$ – гексакарбонилхром.*

$H_2[PtCl_6]$ *- анионный комплекс. Название записывается с перечисления лигандов Cl^- - хлоро; $(Cl^-)_6$ - гексахлоро, затем называем комплексообразователь как солеобразующий элемент, то есть к названию элемента и прибавляем суффикс "ат" с указанием степени окисления: Pt^{4+} - платинат (IV). Собираем все воедино: $H_2[PtCl_6]$ - гексахлороплатинат(IV) водорода. Так как катионы водорода являются катионами внешней сферы, то такие комплексы часто называют как кислоты: кислота такая-то, следовательно, название будет гексахлорплатиновая кислота.*

4. Составьте названия соединений:

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ $K_2[PtCl_4]$
$[Os(NH_3)_3(H_2O)_3]Br_3$ $Na_3[Ru(OH)Cl_5]$ $[Pt(OH)_2(NH_3)_4][PtCl_4]$

Решение:

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ *хлорид гексааквaалюминия*

$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ *хлорид хлоротриамминплатины(II)*

$K_2[PtCl_4]$ *тетрахлороплатинат(II) калия*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$[Os(NH_3)_3(H_2O)_3]Br_3$	*бромид триакватриамминосмия(III)*
$Na_3[Ru(OH)Cl_5]$	*гидроксопентахлорорутенат(III) натрия*
$[Pt(OH)_2(NH_3)_4][PtCl_4]$	*тетрахлороплатинат(II) дигидроксотетра амиинплатины(IV)*

5. Запишите формулу комплексного иона, если известно, что он содержит:

а) ион меди (II), связанный с шестью молекулами воды;

б) ион хрома (III), связанный с двумя молекулами воды, двумя хлорид-ионами и одним оксалат-ионом;

в) ион хрома (III), связанный с тремя оксалат-ионами.

Решение:

а) запишем формулу иона меди Cu^{2+}. Рядом в круглых скобках укажем лиганды, по условию задачи – их 6; т.е. координационное число равно 6: следовательно, формула комплексного иона имеет вид: $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

б) H_2O – монодентатный лиганд; хлорид-ион – монодентатный лиган; оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$ - бидентатный линанд. Суммарный заряд лигандов равен 4-; заряд иона-комплексообразователя 3+. Следовательно, формула комплексного иона имеет вид: $[Cr(H_2O)_2Cl_2(C_2O_4)]^-$

в) оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$ - бидентатный линанд. Их число равно 3; суммарный заряд 6-; заряд иона-комплексообразователя 3+; следовательно, формула комплексного иона имеет вид: $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$

6. Запишите координационную формулу каждого из следующих соединений:

а) диамминдихлороплатина;

б) гексацианоферрат (III) калия;

в) перхлорат бис-(этилендиаммин)-дифторокобальта(III);

г) нитрат роданопентаамминкобальта(III);

д) бромид гексаамминосмия(III);

е) тетрахлороплатината(II) дигидроксотетраамминплатины(IV)

ж) гексацианохромат(III) натрия;

з) хлорид гексаамминкобальта(III);

Решение:

а) диамминдихлороплатина – название вещества указывает на то, что комплексная частица не имеет внешней сферы; во внутренней сфере

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

находится 2 молекулы аммиака – нейтрального лиганда и 2 хлорид-иона; ион-комплексообразователь имеет степень окисления +2, координационное число равно 4; следовательно, формула вещества: $\mathbf{[Pt(NH_3)_2Cl_2]}$

б) гексацианоферрат (III) калия – название указывает на то, что внешняя сфера содержит ионы калия; внутренняя сфера состоит из иона железа Fe^{3+} *и шести цианид-ионов (лигандов); заряд внутренней сферы равен 3-. С учетом электронейтральности молекул, координационная формула вещества:* $\mathbf{K_3[Fe(CN)_6]}$

в) перхлорат бис-(этилендиаммин)-дифторокобальта(III) – в соответствии с названием вещества, внешняя сфера содержит перхлорат-ион; ион-комплексообразователь - кобальт в степени окисления +3; лиганды – 2 нейтральные молекулы этилендиамина и 2 фторид-иона F^-*; заряд внутренней сферы равен 1+. Следовательно, с учетом электронейтральности, формула вещества имеет вид:* $\mathbf{[Co(en)_2F_2]ClO_4}$

г) нитрат роданопентаамминкобальта (III) – во внешней сфере находится нитрат-ион (NO_3^-)*; ион-комплексообразователь – кобальт в степени окисления +3; лиганды – роданид-ион* (SCN^-) *и 5 молекул аммиака* NH_3*. Суммарный заряд внутренней сферы 2+, следовательно, координационная формула вещества имеет вид:* $\mathbf{[Co(NH_3)_5(SCN)](NO_3)_2}$

д) бромид гексаамминосмия(III) – внешняя сфера комплекса состоит из бромид-ионов; ион-комплексообразователь – Os^{3+}*; лиганды – 6 нейтральных молекул аммиака* NH_3*. Суммарный заряд внутренней сферы равен 3+. Поэтому внешняя сфера содержит 3 бромид-иона:* $\mathbf{[Os(NH_3)_6]Br_3}$

е) тетрахлороплатината(II) дигидроксотетраамминплатины(IV)
Комплексными частицами являются и катион, и анион. В соответствии с правилами составления названия первым указывается анион: тетрахлороплатината (II) и составим формулу аниона, учитывая степень окисления платины и заряд хлорид-ионов: $[PtCl_4]^{2-}$ *. В состав комплексного катиона входит ион - комплексообразователь – платина в степени окисления +4 и лиганды – 4 нейтральных молекулы аммиака* NH_3 *и 2 гидроксогруппы* (OH^-)*; координационное число платины (IV) равно 6. Формула комплексного катиона:* $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]^{2+}$*. Координационная формула указанного вещества записывается начиная с катиона:* $\mathbf{[Pt(NH_3)_4(OH)_2]\ [PtCl_4]}$**.**

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

ж) гексацианохромат(III) натрия – внешняя сфера состоит из катионов натрия; внутренняя сфера: ион-комплексообразователь – катион хрома (III); лиганды – цианид-ионы $(CN)^-$. Суммарный заряд внутренней сферы равен 3-. Следовательно, во внешней сфере 3 катиона натрия. Координационная формула вещества записывается: $\mathbf{Na_3[Cr(CN)_6]}$

з) хлорид гексаамминкобальта(III) – во внешней сфере находятся ионы хлора, их число равно 3, т.к. лигандами являются электронейтральные молекулы аммиака и комплексообразователь кобальт (III). Учитывая, что координационное число кобальта (III) равно 6, заряд внутренней сферы составляет 3+, формула комплексного иона $[Co(NH_3)_6]^{3-}$. *Поэтому число хлорид-ионов равно 3. Координационная формула вещества имеет вид:* $\mathbf{[Co(NH_3)_6]Cl_3}$

7. Из приведенных ниже координационных соединений и простых солей выберите пары, состоящие из комплекса и соли, которые должны иметь приблизительно одинаковую электропроводность в водном растворе:

KCl, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $CaCl_2$, $K[Pt(NH_3)Br_3]$, $LaCl_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$

Решение:

Приблизительно одинаковую электропроводность в водном растворе имеют электролиты одного типа, которые образуют одинаковое число ионов в растворе:

Запишем уравнения диссоциации растовров указанных солей:

$\mathbf{KCl} = K^+ + Cl^-$ *и* $\mathbf{K[Pt(NH_3)Br_3]} = K^+ + [Pt(NH_3)Br_3]^-$

$\mathbf{[Co(NH_3)_6]Cl_3} = 3Cl^- + [Co(NH_3)_6]^-$; $\mathbf{K_3[Fe(CN)_6]} = 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$ *и*

$\mathbf{LaCl_3} = 3Cl^- + La^{3+}$

Тогда:

1. KCl *и* $K[Pt(NH_3)_5Br]$
2. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ *и* $LaCl_3$
3. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ *и* $K_3[Fe(CN)_6]$
4. $LaCl_3$ *и* $K_3[Fe(CN)_6]$

8. На основании приведенных ниже данных о молярной электропроводности растворов ряда комплексов платины (IV) запишите координационную формулу каждого комплекса и составьте название каждого соединения:

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Молекулярная формула	Молекулярная электропроводность, $Ом^{-1}$ С=0,05М
$Pt(NH_3)_6Cl_4$	523
$Pt(NH_3)_4Cl_4$	228
$Pt(NH_3)_3Cl_4$	97
$Pt(NH_3)_2Cl_4$	0
$KPt(NH_3)Cl_5$	108

Решение:

На основе данных об электропроводности растворов вещество $Pt(NH_3)_2Cl_4$ не является электролитом, комплексная частица не имеет внешней сферы и координационная формула имеет вид: **$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$** *– диамминтетрахлороплатина***.**

Вещества $Pt(NH_3)_3Cl_4$ и $KPt(NH_3)Cl_5$ обладают приблизительно одинаковой электропроводностью и являются электролитами типа 1:1, их координационные формулы **$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$** *и* **$K[Pt(NH_3)Cl_5]$.** *В одном и другом соединении платина имеет степень окисления +4, для которой характерно координационное число 6.*

$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ *- хлорид триамминтрихлороплатины(IV);*

$K[Pt(NH_3)Cl_5]$ *– амминпентахлороплатинат(IV) калия.*

Вещество с валовой формулой $Pt(NH_3)_4Cl_4$ является электролитом типа 1:2 и его координационную формулу можно записать **$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$.** *Комплексному соединению* **$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$** *соответствует название хлорид тетраамминдихлороплатины(IV);*

Вещество с валовой формулой $Pt(NH_3)_6Cl_4$ является электролитом типа 1:4 ион-комплексообразователь имеет степень окисления +4, для которой характерно координационное число 6. Частицы, которые могут выступать в роли лигандов, монодентатны и поэтому координационная формула соединения имеет вид: **$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$** *и называется вещество хлорид гексаамминплатины(IV).*

9. Измерение электрической проводимости свежеприготовленного раствора соединения состава $CoCl_2NO_3 \cdot 5NH_3$ показывает, что оно распадается на три иона. Известно также, что весь хлор, содержащийся в составе этого соединения, практически полностью

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

осаждается при действии нитрата серебра. Составьте координационную формулу соединения.

Решение:

Число ионов, образующихся при диссоциации вещества, указывает, что соединение является электролитом типа 1:2. Полное осаждение хлорид-ионов нитратом серебра свидетельствует о наличии хлорид-ионов во внешней сфере. На основании этого, можно предложить координационную формулу $\mathbf{[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2}$.

10. Используя в качестве лигандов бромид-ион и аммиак, составьте формулы:

а) шестикоординационного комплекса палладия (IV), водный раствор которого является неэлектролитом;

б) координационного комплекса хрома (III), водный раствор которого имеет приблизительно такую же электропроводность, как и водный раствор бромида калия.

Решение:

а) Палладий (IV) имеет координационное число 6 по условию задания, молекула аммиака нейтральна, поэтому во внутренней сфере комплексной частицы должно быть 4 лиганда бромид-иона, т.к. только в этом случае сохраняется принцип электронейтральности: $\mathbf{[Pd(NH_3)_2Br_4]}$.

б) KBr является электролитом типа 1:1 и комплексное соединение должно быть этого же типа. Ион-комплексообразователь имеет заряд 3+, внутренняя сфера должна иметь заряд 1+, поэтому во внутренней сфере должны располагаться 2 бромид-иона, а остальные лиганды – нейтральные молекулы аммиака. Соблюдая принцип нейтральности, координационная формула соединения имеет вид: $\mathbf{[Cr(NH_3)_4Br_2]Br}$.

11. При действии на соль состава $Co(NO_3)_2 \cdot SCN \cdot 5NH_3$ для иона железа (III) не наблюдается характерного окрашивания, связанного с образованием $Fe(SCN)_3$. Отсутствуют также специфические реакции на ион кобальта и аммиак. Изучение этой соли показано наличие в растворе трех ионов. Предложите координационную формулу вещества.

Решение:

В соответствии с условием задачи, ион-комплексообразователь Co^{3+}, *ион* SCN^- *и нейтральные молекулы аммиака располагаются во внутренней*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

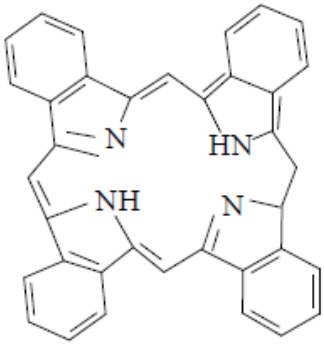
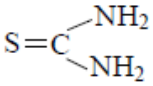
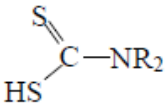
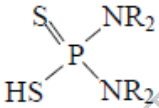
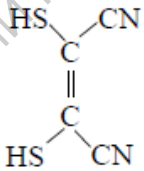
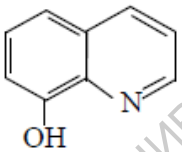
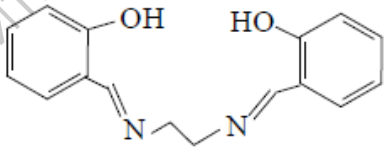
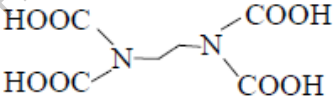
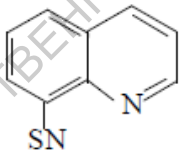
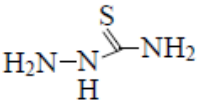
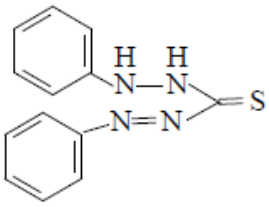
координационной сфере: $[Co(NH_3)_5(SCN)](NO_3)_2$. *Диссоциация происходит с образование ионов:*

$$[Co(NH_3)_5(SCN)](NO_3)_2 = [Co(NH_3)_5(SCN)]^{2-} + 2(NO_3)^-$$

12. Определите дентантность лигандов в комплексных соединений:

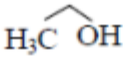
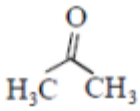
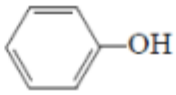
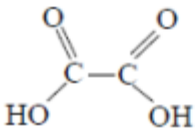
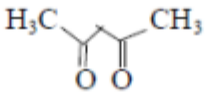
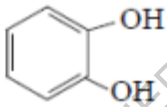
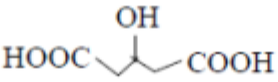
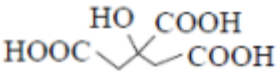
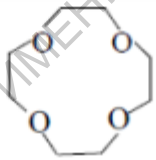
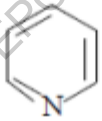
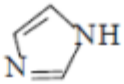
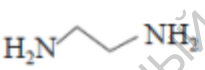
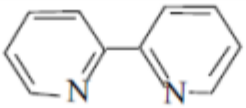
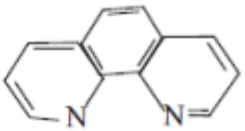
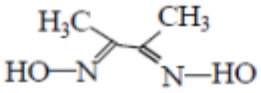
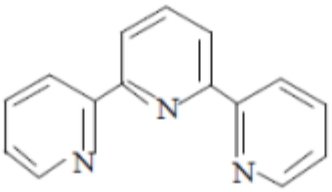
Донорный атом	Структурная формула
O	H_2O; H_3C–OH; H_3C–C(=O)–CH_3; C6H5–OH
	HO–C(=O)–C(=O)–OH; H_3C–C(=O)–C(=O)–CH_3; 1,2-C6H4(OH)2
	HOOC–C(OH)(H)–COOH
	HOOC–C(HO)(COOH)–COOH; 1,4,7,10-тетраоксацикло-1,4,7,10-тетрадецин
N	NH_3; C5H5N; C4H5N2 (пиразол)
	H_2N–NH_2; C10H8N2 (2,2′-бипиридил); C9H7N (хинолин); H_3C–C(=N–OH)–C(=N–OH)–CH_3
	C15H11N3 (2,2′:6′,2″-терпиридин)

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Донор-ный атом	Структурная формула
N	
S	
	  
O, N	  
S, N	  

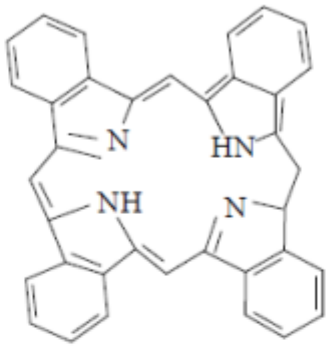
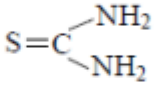
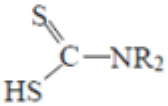
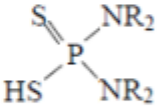
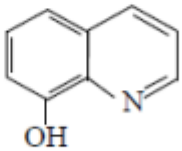
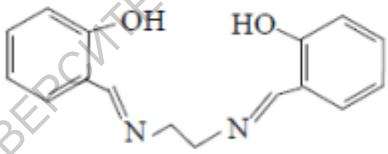
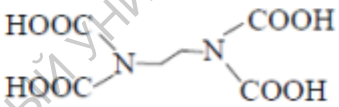
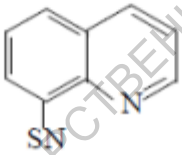
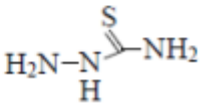
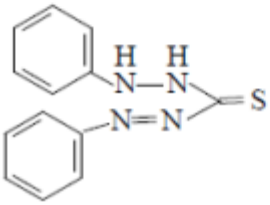
САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Решение: *дентатность лиганда определяется по числу связей с металлом-комплекообразователем, в образовании которых он принимает участие как донор электронов.*

Донорный атом	Структурная формула	Дентатность
O	H_2O   	Монодентатные
	  	Бидентатные
		Тридентатные
	 	Тетрадентатные
N	NH_3  	Монодентатные
	   	Бидентатные
		Тридентатные

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Окончание таблицы

Донорный атом	Структурная формула	Дентатность
N		Тетрадентатные
S		Монодентатные
	 	Бидентатные
O, N	  	Бидентатный, тетрадентатный, гексадентатный
S, N	  	Бидентатные

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Часть 2. Строение комплексных соединений

2.1. Теории строения комплексных соединений

1. Используя ТКП и МВС, объясните образование следующих комплексов:

а) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ д) $[Cu(NH_3)_2]^{+}$

б) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ е) $[AuCl_4]^{-}$

в) $[Cr(OH)_6]^{3-}$ ж) $[Fe(CN)_6]^{3-}$

г) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ з) $[Mn(CN)_6]^{4-}$

Укажите для этих комплексов:

- тип гибридизации валентных орбиталей центральных атомов;
- вид координационных многогранников;
- чисто спиновые значения эффективных магнитных моментов (найдите расчетным путем).

Решение:

а) $\mathbf{[Fe(H_2O)_6]^{3+}}$ *Катион металла имеет заряд 3+, электронная конфигурация* $3d^5 4s^0$. *При образовании химических связей по донорно-акцептому механизму со слабым монодентатным лигандом 5 электронов на 3d-подуровне остаются неспаренными. Тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома металла – комплексообразователя* sp^3d^2, *в образовании связи принимают участие одна 4s, три 4p-орбитали и две более удаленные 4d-орбитали. В соответствии с ТКП конфигурация d-подуровня имеет вид* $t^3_{2g}e^2_g$, *число неспаренных электронов равно5. Частица обладает магнитными свойствами, магнитный момент 5,92 мБ.*

б) $\mathbf{[Co(NH_3)_6]^{3+}}$ *Металл-комплексообразователь имеет степень окисления +3, электронная конфигурация частицы* $3d^6 4s^0$ *, на 3d-орбиталях имеется 4 неспаренных электрона. Под влиянием монодентатного сильного лиганда (нейтральная молекула аммиака, донор электронов) происходит спаривание электронов. В соответствии с теорией ВС в образовании 6 связей по донорно-акцептоному механизму принимают участие две вакантные 3d-орбитали, 4s и три 4p-орбитали. При образовании октаэдрического комплекса осуществляется тип гибридизации* d^2sp^3. *В соответствии с ТКП конфигурация d-подуровня имеет вид* t^6_{2g}, *число неспаренных электронов равно 0, частица не проявляет магнитных свойств.*

в) $\mathbf{[Cr(OH)_6]^{3-}}$ *Металл-комплексообразователь находится в степени окисления +3, электронная конфигурация* $3d^3 4s^0$ *, 3 неспаренных электрона на 3d –подуровне. Спаривания электронов под влиянием слабого лиганда*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

гидроксо-иона не происходит, в образовании 6 связей по донорно-акцепторному механизму принимают участие 2 вакантные 3d-орбитали, 4s и три 4p-орбитали. При образовании октаэдрического комплекса осуществляется тип гибридизации d^2sp^3. В соответствии с ТКП конфигурация d-подуровня имеет вид t^3_{2g}, число неспаренных электронов равно 3. Магнитный момент равен $\sqrt{n(n+2)}$ *= 3,88 мБ.*

г) **$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$** *В составе комплексной частица атом металла находится в степени окисления +2, электронная конфигурация $3d^{10}4s^0$, полностью заполненный 3d-подуровень, координационное число 4, сильный монодентатный лиганд NH_3, в образовании связи по донорно-акцепторному механизму принимают участие одна 4s- орбиталь и три 4p-орбитали. Тип гибридизации атомных орбиталей sp^3, пространственное строение комплексной частицы соответствует плоскому квадрату. ТКП применить нельзя. Магнитными свойствами не обладает.*

д) **$[Cu(NH_3)_2]^+$** *Электронная конфигурация металла-комплексообразователя Cu^+ $3d^{10}4s^0$. Координационное число 2. В образовании двух связей по донорно-акцепторному механизму принимают участие одна 4s- и одна 4p-орбитали.*
Тип гибридизации атомных орбиталей sp. Комплексная частица имеет линейное строение.

е) **$[AuCl_4]^-$** *Металл-комплексообразователь имеет степень окисления +3, электронная конфигурация $5d^86s^0$, имеется два неспаренных электрона хлорид-ион проявляет свойства слабого монодентатного лиганда. В образовании связи по донорно-акцепторному механизму принимают участие вакантные одна 6s-орбиталь и три 6p-орбитали. При образовании тетраэдрического комплекса осуществляется тип гибридизации атомных орбиталей sp^3. В соответствии с ТКП конфигурация d-подуровня имеет вид $e^4t^4_g$, число неспаренных электронов равно 2. Комплексная частица обладает магнитными свойствами, магнитный момент, определяемый по формуле* $\sqrt{n(n+2)}$ *равен 2,83мБ.*

ж) **$[Fe(CN)_6]^{3-}$** *Металл-комплексообразователь характеризуется степенью оксиления +3, электронная конфигурация $3d^54s^0$, все электроны являются неспаренными. Под влиянием сильного монодентатного лиганда цианид-иона на 3d-подуровне происходит спаривание электронов, остается*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

один неспаренный электрон, в образование связи принимают участие вакантные две 3d-орбитали, одна 4s-орбиталь и три 4p-орбитали. Образуется октаэдрический комплекс, тип гибридизации атомных орбиталей d^2sp^3. В соответствии с ТКП конфигурация d-подуровня имеет вид t^5_{2g}, число неспаренных электронов равно 1, частица проявляет магнитные свойства, рассчитанный магнитный момент составляет 1,73 мБ.

з) $\mathbf{[Mn(CN)_6]^{4-}}$ *Заряд металла-комплексообразователя 2+, электронная конфигурация частицы $3d^54s^0$, все электроны являются неспаренными. В результате комплексообразования на 3d-подуровне под влиянием сильного лиганда происходит спаривание электронов, один электрон остается неспаренным, в образовании связи принимают участие вакантные две 3d-орбитали, одна 4s-орбиталь и три 4p-орбитали. Образуется октаэдрический комплекс, тип гибридизации атомных орбиталей d^2sp^3. В соответствии с ТКП конфигурация d-подуровня имеет вид t^5_{2g}. Частица обладает магнитными свойствами, рассчитанный магнитный момент равен 1,73 мБ.*

2. Изменятся ли магнитные свойства комплексов:

а) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ г) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$

б) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ д) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

в) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ е) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

при замене лигандов H_2O на цианид-ионы при сохранении координационного многогранника.

Решение:

а) $\mathbf{[Fe(H_2O)_6]^{3+}}$ *Металл-комплексообразователь - ион Fe^{3+}. Электронная конфигурация $3d^54s^0$. Число неспаренных электронов равно 5 и изменения электронной конфигурации не происходит в результате комплексообразования со слабым лигандом. При замене слабых лигандов H_2O на сильные цианид-ионы при сохранении координационного многогранника происходит уменьшение числа неспаренных электронов до 1. Магнитные свойства комплексной частицы уменьшаются.*

б) $\mathbf{[Cr(H_2O)_6]^{3+}}$ *Металл-комплексообразователь - ион Cr^{3+}. Электронная конфигурация $3d^34s^0$. Число неспаренных электронов равно 3 и изменения электронной конфигурации не происходит в результате комплексообразования со слабым лигандом, число которых не изменяется при комплексообразовании со слабым лигандом. При замене слабых лигандов*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

H_2O на сильные цианид-ионы при сохранении координационного многогранника происходит уменьшение числа неспаренных электронов до 1. Магнитные свойства комплексной частицы уменьшаются.

в) ***$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$*** *ион Mn^{2+} является комплексообразователем, имеет электронную конфигурацию $3d^5 4s^0$, 3d-подуровень содержит 5 неспаренных электронов, число которых не изменяется при комплексообразовании со слабым лигандом. При замене слабых лигандов H_2O на сильные цианид-ионы при сохранении координационного многогранника происходит уменьшение числа неспаренных электронов до 1. Магнитные свойства комплексной частицы уменьшаются.*

г) ***$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$*** *ион Cr^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^4 4s^0$, 3d-подуровень содержит 4 неспаренных электронов, число которых не изменяется при комплексообразовании со слабым лигандом. При замене слабых лигандов H_2O на сильные цианид-ионы при сохранении координационного многогранника происходит уменьшение числа неспаренных электронов до 0. Образующаяся комплексная частица не проявляет магнитные свойства.*

д) ***$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$*** *ион Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^6 4s^0$, 3d-подуровень содержит 5 неспаренных электронов, число которых не изменяется при комплексообразовании со слабым лигандом. При замене слабых лигандов H_2O на сильные цианид-ионы при сохранении координационного многогранника происходит уменьшение числа неспаренных электронов до 0. Магнитные свойства комплексной частицы исчезают.*

е) ***$[Co(H_2O)_6]^{2+}$*** *ион Co^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^7 4s^0$, 3d-подуровень содержит 3 неспаренных электронов, число которых не изменяется при комплексообразовании со слабым лигандом. При замене слабых лигандов H_2O на сильные цианид-ионы при сохранении координационного многогранника происходит уменьшение числа неспаренных электронов до 1. Магнитные свойства комплексной частицы уменьшаются.*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

3. Определите тип гибридизации орбиталей и координационный многогранник атома никеля в карбониле $Ni(CO)_4$.

Решение:

Металл-комплексообразователь Ni^0 с электронной конфигурацией $3d^8 4s^2$, имеет 2 неспаренных электрона. Под действием сильнейшего лиганда происходит спаривание электронов и они находятся на 3d-подуровне. В образовании связи по донорно-акцепторному механизму принимают участие одна 4s и три 4p-орбитали. Тип гибридизации sp^3. Координационный многогранник – плоский квадрат. Комплексная частица не проявляет магнитных свойств.

4. Объясните диамагнетизм молекулы карбонила марганца.

Решение:

*Mn^0 – металл-комплексообразователь, электронная конфигурация $3d^5 4s^2$. В соответствии с правилом **Сиджвика** при образовании карбонилов образуется устойчивая внешняя 18-электронная оболочка из s-, p- и d-электронов комплексообразователя и неподеленных электронных пар лигандов. Электронная конфигурация атома Mn^0 $3d^5 4s^2$, число валентных электронов равно 7. Для образования 18-электронной конфигурации требуется (18-7) 11 электронов. Необходимые для этого 10 электронов, т.е. 5 электронных пар атом марганца получает от 5 молекул лигандов CO, при этом каждая молекула является донором одной электронной пары. Промежуточным продуктом является неустойчивый комплексный радикал, содержащий 17 электронов с одним неспаренным электроном. Происходит процесс димеризации и образуется комплекс состава* $\mathbf{[Mn_2(CO)_{10}]}$. *Неспаренные электроны отсутствуют. Комплекс является диамагнитным.*

5. Используя ТПК и МВС, объясните диамагнетизм комплексов $[Ni(CN)_4]^{2-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и парамагнетизм ионов $[NiCl_4]^{2-}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

Решение:

По условию задачи комплексная частица $\mathbf{[Ni(CN)_4]^{2-}}$ *является диамагнитной, т.е. не содержит неспаренных электронов. Ni^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^8 4s^0$, при комплексообразовании под влиянием сильного лиганда происходит спаривание электронов на 3d-подуровне, в образовании 4 связей по донорно-акцепторному механизму принимают участие вакантные одна 3d-орбиталь и одна s-орбиталь и две p-орбитали. Тип гибридизации dsp^2, строение – плоский квадрат.*

$\mathbf{[Fe(CN)_6]^{4-}}$ *Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^6 4s^0$, цианид-ион является сильным лигандом, при комплексообразовании происходит спаривание электронов (МВС), по теории КП конфигурация d-подуровня $t^6_{2g} e^0$. Число неспаренных электронов равно 0.*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

В комплексной частице $[NiCl_4]^{2-}$ *металл-комплексообразователь* Ni^{2+}, *электронная конфигурация* $3d^84s^0$. *Однако лиганд является слабым и электронная конфигурация d-подуровня не меняется при комплексообразовании. Комплексная частица имеет 2 неспаренных электрона, что и обусловливает магнитные свойства частицы.*

В образовании комплексного катиона $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ *принимает участие* Fe^{3+} ($3d^54s^0$). *В соответствии с правилом Хунда на d-подуровне 5 неспаренных электронов. Однако лиганд является слабым и электронная конфигурация d-подуровня не меняется при комплексообразовании (МВС). По ТКП конфигурация d-подуровня в слабом октаэдрическом поле* $t^3_{2g}e^2$. *Число неспаренных электронов 5. Высокоспиновый комплекс, ярко выраженные магнитные свойства.*

6. Напишите химическую формулу и электронную конфигурацию центрального атома (ТКП) для гексанитритокобальтата (II) калия, если эффективный магнитный момент равен 1,85 мБ.

Решение:

Исходя из названия, лиганды – ионы $(NO_2)^-$, *их число равно 6. Атом-комплексообразователь – ион* Co^{2+} *с электронной конфигурацией* $3d^74s^0$. *Составим координационную формулу октаэдрической комплексной частицы:* $K_4[Co((NO_2)_6]$. *Существует два возможных варианта образования октаэдрического комплекса: низкоспинового* $t^6_{2g}e^1$ *(наличие 1 неспаренного электрона) и большим числом неспаренных электронов* $t^5_{2g}e^3$ *(наличие 3 неспаренных электронов). Рассчитанный эффективный магнитный момент равен для каждого случая 1,73 и 3,88 мБ, соответственно. Следовательно, комплексная частица* $K_4[Co((NO_2)_6]$ *имеет электронную конфигурацию низкоспинового комплекса* $t^6_{2g}e^1$*(ТКП).*

7. Определите электронную конфигурацию, число неспаренных электронов, величины ЭСКП для каждого из следующих комплексов, используя спектрохимический ряд, чтобы решить, какого типа лиганд – сильного или слабого:

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$;
тетраэдрический $[Ni(CO)_4]$; тетраэдрический $[FeCl_4]^{2-}$.

Решение:

В образовании комплексной частицы $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ *принимает участие сильный лиганд, под влиянием этого лиганда происходит спаривание электронов на d – подуровне металла-комплексообразователя (*Co^{3+} $3d^64s^0$*). Электронная конфигурация d-подуровня в сильном октаэдрическом поле*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

лигандов имеет вид - t^6_{2g}, число неспаренных электронов равно 0, ЭСКП в этом случае равно -24D_q+ энергия спаривания.

В образовании комплексной частицы **$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$** *принимает участие лиганд - нейтральные молекулы воды, под влиянием этого лиганда не происходит спаривания электронов на d–подуровне металла-комплексообразователя (Fe^{2+} $3d^64s^0$). Электронная конфигурация d-подуровня в слабом октаэдрическом поле лигандов имеет вид – $t^4_{2g}e^2_g$, число неспаренных электронов равно 4, ЭСКП в этом случае равно - 4D_q.*

В образовании комплексной частицы **$[Fe(CN)_6]^{3-}$** *принимает участие сильный лиганд - цианид-ион CN^- , под влиянием этого лиганда происходит спаривание электронов на d – подуровне металла-комплексообразователя (Fe^{3+} d^54s^0). Электронная конфигурация d-подуровня в сильном октаэдрическом поле лигандов имеет вид – t^5_{2g}, число неспаренных электронов равно 1, ЭСКП в этом случае равно -20D_q+ энергия спаривания.*

В образовании комплексной частицы **$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$** *принимает участие сильный лиганд, под влиянием этого лиганда не происходит спаривание электронов на d–подуровне металла-комплексообразователя (Cr^{3+} $3d^34s^0$). Электроны распределяются в соответствии с правилом Хунда. Электронная конфигурация d-подуровня в сильном октаэдрическом поле лигандов имеет вид – t^3_{2g}, число неспаренных электронов равно 3. ЭСКП в этом случае равно -12D_q.*

Тетраэдрический комплекс **$[Ni(CO)_4]$.** *Образован сильным лигандом. Ni^0 имеет электронную конфигурацию$3d^84s^2$, число неспаренных электронов равно 0.*

Тетраэдрический комплексный анион **$[FeCl_4]^{2-}$.** *В образовании комплекса принимает участие слабый лиганд хлорид-ион, электронная конфигурация металла-комплексообразователя Fe^{2+} $3d^64s$, конфигурация d-подуровня в слабом поле лигандов имеет вид $e^3t^3_2$, число неспаренных электронов равно 4, ЭСКП составляет величину - 6D_q.*

8. Какая характеристика d-орбиталей центрального атома металла в комплексе ответственна за их расщепление на две группы в октаэдрическом поле лигандов?

Решение:

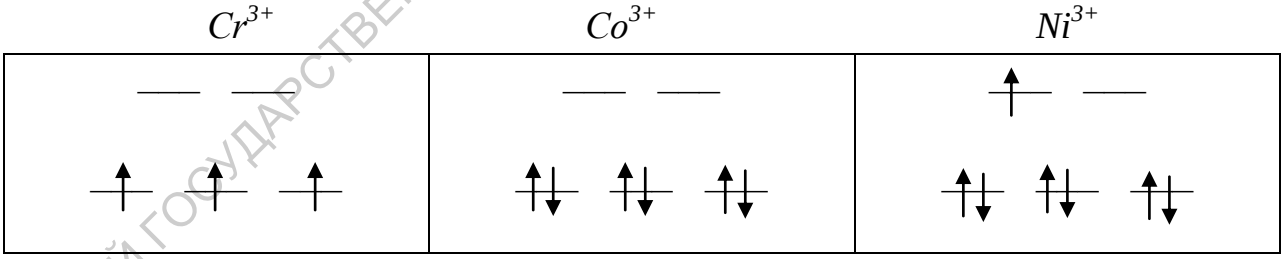
САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

d-орбитали по разному ориентированы в пространстве. Орбитали, расположенные по осям координат испытывают более сильное влияние со стороны лигандов и их энергия увеличивается; энергия трех орбиталей, ориентированных между осями координат понижается, т.к. на них оказывается меньшее воздействие со стороны лигандов. Пространственное расположение d-орбиталей центрального атома металла в комплексе ответственна за их расщепление на две группы в октаэдрическом поле лигандов.

9. Запишите электронные конфигурации атома и трехзарядного катиона каждого из указанных ниже металлов, приведите диаграмму расщепления энергетических уровней кристаллическим полем лигандов в октаэдрическом комплексе и укажите, как размещаются электроны по d-орбиталям, исходя из предположения, что комплексы образуются с участием лигандов сильного поля: а) Cr; б) Co; в) Ni.

Решение:

Me^0	Me^{3+}	*Электонная конфигурация d-подуровня*	*Число неспаренных электронов*
Cr^0 $3d^5 4s^1$	Cr^{3+} $3d^3 4s^0$	t^3_{2g}	3
Co^0 $3d^7 4s^2$	Co^{3+} $3d^6 4s^0$	t^6_{2g}	0
Ni^0 $3d^8 4s^2$	Ni^{3+} $3d^7 4s^0$	$t^6_{2g} e^1_g$	1



10. Комплексный ион $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ содержит четыре неспаренных электрона, а комплексный ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ не имеет ни одного неспаренного электрона. Объясните, пользуясь теорией КП, чем обусловлено это различие.

Решение:

Металл комплексообразователь – ион Fe^{2+} с электронной конфигурацией $3d^6 4s^0$. По условию задания комплексный катион $\mathbf{[Fe(NH_3)_6]^{2+}}$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

содержит 4 неспаренных электрона. Это возможно в том случае, если распределение электронов в октаэдрическом поле лигандов имеет вид $t^4_{2g}e^2_g$.

Комплексный ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ *с ионом-комплексообразователем* Co^{3+} *(*$3d^64s^0$*) не имеет ни одного неспаренного электрона, т.к. распределение электронов на d-подуровне* t^6_{2g}*. В первом случае аммиак – лиганд слабого поля, во втором – сильного поля. Это связано с одинаковой электронной конфигурацией металла-комплексообразователя, но б**о**льшим положительным зарядом частицы кобальта.*

11. Используя теорию кристаллического поля, объясните неустойчивость аквакомплекса железа (II) и устойчивость цианидного комплекса того же металла.

Решение:

Формула аквакомплекса - $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

Электронная конфигурация иона Fe^{2+} $3d^64s^0$ *Вода – более слабый лиганд по сравнению с цианид-ионом. В соответствии с правилом Хунда на 3d – подуровне 4 неспаренных электрона. Под воздействием слабого лиганда согласно теории ВС в образовании химических связей принимают участие более удаленные 4d-орбитали, согласно теории КП конфигурация комплекса -* $t^4_{2g}e^2_g$*. Аквакомплекс железа (II) является лабильным, т.к. d-электроны одновременно располагаются на* t_{2g} *и* e_g *уровнях.*

Формула цианидного октаэдрического комплекса - $[Fe(CN)_6]^{4-}$ *Электронная конфигурация иона* $Fe2^+$ $3d^64s^0$*. Цианид-ион сильный лиганд. В соответствии с ТПК распределение электронов имеет вид* t^6_{2g} *число неспаренных электронов в этом случае равно 0. В образовании химических связей принимают участие 3d-орбитали. Химическая связь железо - цианид-ион обладает большей прочностью, чем связь железо – вода. Образуется низкоспиновый комплекс, проявляющий инертные свойства.*

12. Укажите, какие из перечисленных комплексов будут инертными, а какие лабильными, обосновав это:

$[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$;	$[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$;
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$;	$[V(H_2O)_6]^{3+}$;
$[V(H_2O)_6]^{2+}$;	$[PtCl_6]^{2-}$ (низкоспиновый).

Решение:

$[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ *ион-комплексообразователь* Al^{3+}*, электронная конфигурация* $3s^04p^0$*. Оксалат-ион является бидентатным лигандом, при комплексообразовании образуется 6 связей по донорно-акцепторному*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

механизму, в образовании которых принимают участие одна s-, три p- и две d-орбитали вакантного третьего уровня. Инертный комплекс.

$[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ *Атом-комплексообразователь Cr^{3+}, электронная конфигурация $3d^3 4s^0$. Оксалат-ион является бидентатным лигандом, при комплексообразовании образуется 6 связей по донорно-акцепторному механизму, в образовании химических связей принимают участие вакантные 3d-орбитали (МВС) и независимо от силы поля лиганда (ТКП) конфигурация d-подуровня характеризуется наличием трех неспаренных электронов t^3_{2g} . Комплексная частица является инертной.*

$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ *Металл-комплексообразователь Ni^{2+} с электронной конфигурацией $3d^8 4s^0$. Аммиак - лиганд, создающий сильное поле, распределение электронов на 3d-подуровне (ТКП) соответствует $t^6_{2g}e^2_g$. Комплексная частица является лабильной, т.к. электроны одновременно располагаются на t_{2g} и e_g уровнях.*

Комплексный катион ***$[V(H_2O)_6]^{3+}$*** *образован металлом-комплексообразователем V^{3+}, электронная конфигурация которого $3d^2 4s^0$.*

В соответствии с правилом Хунда распределение электронов на 3d-подуровне (ТКП) независимо от силы поля лиганда соответствует t^2_{2g} с двумя неспаренными электронами. Лабильный комплекс, т.к. на 3d-подуровне менее 3-х электронов.

Комплексный катион ***$[V(H_2O)_6]^{2+}$*** *образован металлом-комплексообразователем V^{2+}, степень окисления которого меньше по сравнению с предыдущим комплексом и имеет электронную конфигурацию $3d^3 4s^0$, распределение электронов на 3d-подуровне (ТКП) независимо от силы поля лиганда соответствует t^3_{2g} с тремя неспаренными электронами (устойчивая конфигурация), относится к инертным комплексам.*

Комплексный анион ***$[PtCl_6]^{2-}$*** *образован металлом комплексообразователем в степени окисления +4 с электронной конфигурацией $5d^6 6s^0$, распределение электронов в слабом октаэдрическом поле лигандов (ТКП) соответствует $t^4_{2g}e^2_g$, комплексная частица является лабильной, т.к. электроны одновременно располагаются на t_{2g} и e_g уровнях.*

13. Ионный комплекс $[FeF_6]^{3-}$ бесцветен. Сколько неспаренных электронов содержится в нем?

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Решение:

Комплексный анион $\mathbf{[FeF_6]^{3-}}$ *образован металлом-комплексообразователем* Fe^{3+} *с электронной конфигурацией* $3d^5 4s^0$ *и слабым лигандом фторид-ионом. При комплексообразовании спаривания электронов на 3d-подуровне не происходит, электронные пары лигандов располагаются на вакантных одной 4s-, трех 4p- и двух 4d-орбиталях. Образуется лабильный, внешнеорбитальный комплекс (МВС), в котором присутствует 5 неспаренных электронов, в соответствии с ТКП имеет конфигурацию* $t^3_{2g}e^2_g$.

14. Магнитные моменты ионов $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Ni(CN)_4]^{2-}$ соответственно равны 2, 7 и 0. В каком из приведенных комплексов имеет место sp^3–гибридизация, а в каком – dsp^2-гибридизация?

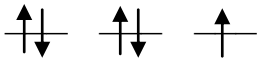
Решение:

В указанных комплексных частицах металл-комплексообразователь имеет степень окисления +2, электронная конфигурация $3d^8 4s^0$, *на 3d-подуровне имеется 2 неспаренных электрона. Существует два варианта тетраэдрического комплекса в зависимости от силы лиганда: при слабом лиганде в образовании химических связей по донорно-акцепторному механизму принимают участие одна 4s-орбиталь, три 4p-орбитали. Это соответствует типу гибридизации атомных орбиталей* sp^3 *с двумя неспаренными электронами, комплексная частица обладает магнитными свойствами. Следовательно, это комплексная частица* $\mathbf{[Ni(NH_3)_4]^{2+}}$. *Второй вариант реализуется при сильном лиганде. т.к. происходит спаривание электронов, в образовании связей принимают участие вакантные одна 3d-, одна 4s- и две 4p-орбитали. В комплексной частице* $\mathbf{[Ni(CN)_4]^{2-}}$ *реализуется тип гибридизации атомных орбиталей* dsp^2.

15. Как происходит расщепление d-орбиталей под действием электростатического поля лигандов в комплексном соединении $K_4[Mn(CN)_6]$? Изобразите энергетическую диаграмму.

Решение:

В комплексном соединении $\mathbf{K_4[Mn(CN)_6]}$ *марганец проявляет степень окисления +2, имеет электронную конфигурацию* $3d^5 4s^0$. *Под воздействием сильного лиганда цианид-иона распределение электронов на 3d-подуровне* t^5_{2g} *с одним неспаренным электроном.*

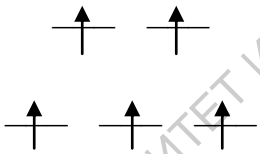


САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

16. Координационное соединение: гексафтороферрат (III) калия является парамагнитным. Изобразите энергетическую диаграмму комплекса. Какова конфигурация d-электронов железа?

Решение:

По названию комплекса составим координационную формулу $\boldsymbol{K_3[FeF_6]}$. *Комплекс образован металлом-комплексообразователем* Fe^{3+} *с электронной конфигурацией* $3d^5 4s^0$ *и слабым лигандом фторид-ионом. При комплексообразовании спаривания электронов на 3d-подуровне не происходит, электронные пары лигандов располагаются на вакантных одной 4s-, трех 4p- и двух 4d-орбиталях. Образуется лабильный, внешнеорбитальный комплекс (МВС), в котором присутствует 5 неспаренных электронов, в соответствии с ТКП имеет конфигурацию* $t^3_{2g}e^2_g$.



17. Комплекс $[Co(C_2O_4]_3]^{4-}$ имеет три неспаренных электрона. Ответьте на вопрос: какой это комплекс – низкоспиновый или высокоспиновый?

Решение:

По условию задания, комплекс $\boldsymbol{[Co(C_2O_4]_3]^{4-}}$ *имеет три неспаренных электрона. Металл-комплексообразователь находится в степени окисления +2, электронная конфигурация* $3d^7 4s^0$, *наличие 3-х неспаренных электронов может иметь место* $t^5_{2g}e^2_g$ *только в присутствии слабого октаэдрического поля лиганда. Комплекс является высокоспиновым.*

18. Какие пространственные конфигурации могут соответствовать диамагнитным ионам с конфигурацией: d^{10}, d^8, d^6?

Решение:

Диамагнитные ионы – это ионы, которые не имеют неспаренных электронов.

d^{10} - $t^6_{2g}e^4_g$ - *октаэдрический комплекс в сильном или слабом поле лигандов, например* $\boldsymbol{[Cu(H_2O)_6]^{2+}}$

d^{10} - $e^4\ t^6_2$ – *тетраэдрический комплекс в слабом поле лигандов, например* $\boldsymbol{[CuC1_4]^{2-}}$

d^6 – $t^6_{2g}e^0_g$ – *например, октаэдрический комплекс в сильном поле лигандов* $\boldsymbol{[Co(NH_3)_6]^{3+}}$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

19. Энергия расщепления d-подуровня в ряду однотипных комплексов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ – $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ – $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ составляет 273, 407, 772 кДж/моль, соответственно. Как объяснить последовательность увеличения энергии?

Решение:

В ряду указанных комплексов $\boldsymbol{[Co(NH_3)_6]^{3+}}$ *–* $\boldsymbol{[Rh(NH_3)_6]^{3+}}$ *–* $\boldsymbol{[Ir(NH_3)_6]^{3+}}$ *обращает на себя внимание положение металлов-комплексообразователей в таблице Д.И. Менделеева: они находятся в одной группе, но в разных периодах. При переходе от 4 к 5 и особенно к 6 периоду значения энергии расщепления возрастают. Это обусловлено тем, что 4d- и 5d-орбитали находятся от ядра дальше, чем 3d-орбитали, усиливается воздействие лигандов, что и увеличивает энергию расщепления d-уровня.*

20. Магнитный момент комплексного иона $[Mn(CN)_6]^{4-}$ равен 1,73 мБ, а $[MnCl_4]^{2-}$ - 5,92 мБ. Сколько неспаренных электронов имеет каждый ион и как это объяснить с позиций теории ТПК.

Решение:

В указанных комплексных частицах металлом-комплексообразователем является марганец в степени окисления +2 с электронной конфигурацией $3d^5 4s^0$. *В октаэдическом поле сильного лиганда при образовании частицы* $\boldsymbol{[Mn(CN)_6]^{4-}}$ *происходит спаривание электронов и электронная конфигурация электронов на 3d-подуровне соответствует* t^5_{2g} *при наличии одного неспаренного электрона. В тетраэдрическом поле слабого лиганда (комплексная частица* $\boldsymbol{[MnCl_4]^{2-}}$*) спаривания электронов не происходит и электронная конфигурация 3d-подуровня соответствует* $e^2t^3_2$ *при наличии пяти неспаренных электронов.*

21. Координационное соединение гексафторокобальтата (III) калия является парамагнитным. Какова формула этого соединения? Какова в нем конфигурация d-электронов кобальта?

Решение:

Металл-комплексообразователь - кобальт в степени окисления +3, электронная конфигурация которого $3d^6 4s^0$, *фторид-ионы – слабые монодентатные лиганды. Проявление парамагнитных свойств указывает на наличие неспаренных электронов, это возможно при конфигурации* $t^4_{2g}e^2_g$. *Координационная формула –* $\boldsymbol{K_3[CoF_6]}$.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

22. С помощью метода ВС (валентных связей) предскажите магнитные свойства комплексных ионов $[Co(en)_3]^{3+}$ и $[CoF_6]^{3-}$. Какой тип гибридизации атомных орбиталей возникает при образовании этих ионов? Каково пространственное строение ионов?

Решение:

В указанных соединениях металл-комплексообразователь - кобальт в степени окисления +3, электронная конфигурация которого $3d^6 4s^0$. Конфигурация d –подуровня зависит от силы лиганда, при слабом лиганде (фторид-ионах, $[CoF_6]^{3-}$) спаривания электронов на d – подуровне не происходит, в образовании связи по донорно-акцепторному механизму принимают участие одна 4s-, три 4p- и две 4d–орбитали, тип гибридизации атомных орбиталей sp^3d^2. Комплекс имеет октаэдрическое строение, проявляет магнитные свойства за счет наличия 4 неспаренных электронов.

При сильном лиганде, которым является этилендиамин (en), ***$[Co(en)_3]^{3+}$*** *происходит спаривание электронов на 3d-подуровне. В образовании связи принимают участие вакантные две 3d-, одна 4s-, три 4p-орбитали, тип гибридизации атомных орбиталей d^2sp^3. Комплекс имеет октаэдрическое строение, диамагнитный. Различие в строении указанных комплексов заключается в том, что 4d-орбитали удалены от ядра металла-комплексообразователя дальше, чем 3d-, поэтому фторидный комплекс $[CoF_6]^{3-}$ является внешнеобрбитальным и лабильным, а $[Co(en)_3]^{3+}$ - внутриорбитальным и инертным.*

23. Какова d-орбитальная конфигурация иона $[Ni(NH_3)_6]^{3+}$? Сколько неспаренных электронов в этом комплексном ионе? Если шесть ионов Br^- в этом комплексе заместят шесть групп NH_3, в результате чего получится комплекс $[NiBr_6]^{3-}$, возрастет или уменьшится параметр расщепления Δ?

Решение:

Комплексная частица $[Ni(NH_3)_6]^{3+}$ образована атомом никеля в степени окисления +3 ($3d^7 4s^0$) и нейтральными лигандами – аммиаком. Аммиак относится к группе сильных лигандов, при этом d-орбитальная конфигурация $t^6_{2g}e^1_g$ с одним неспаренным электроном. При замене аммиака на бромид-ионы, которые являются более слабыми лигандами, образуется конфигурация $t^5_{2g}e^2_g$ с 3-мя неспаренными электронами. Чем сильнее лиганд, тем больше величина энергии расщепления. Следовательно, при замене сильных лигандов на слабые происходит уменьшение параметра расщепления d-орбиталей.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

24. Как происходит расщепление энергетических уровней d-орбиталей под действием электрического поля лигандов в случае комплексных соединений $K_2[NiCl_6]$ и $K_3[Ni(NO_2)_6]$? Что такое энергия расщепления, от чего она зависит?

Решение:

Расщепление энергетических уровней d-орбиталей под действием поля лигандов зависит от природы лиганда. Нитрит-ион $(NO_2)^-$ обладает более сильным воздействием на 3d-орбитали металла-комплексообразователя, чем хлорид-ионы $(Cl)^-$. При образовании частицы $K_3[Ni(NO_2)_6]$ реализуется d-орбитальная конфигурация $t^6_{2g}e^1_g$ с наличием одного неспаренного электрона. При образовании комплекса $K_2[NiCl_6]$ реализуется d-орбитальная конфигурация $t^5_{2g}e^2_g$ с тремя неспаренными электронами. Это приводит к уменьшению энергии расщепления.

Энергия расщепления – степень расщепления d–орбиталей центрального атома; зависит от степени окисления центрального атома (чем выше степень окисления, тем больше величина энергии расщепления), числа и расположения лигандов (в октаэдрическом поле энергия расщепления больше, чем в тетраэдрическом), природы лигандов (сильные лиганды вызывают большее расщепление), природы центрального атома (чем дальше удалены от ядра d –орбитали, принимающие участие в образовании связей, тем больше величина расщепления).

25. Одинакова ли пространственная структура диамагнитного иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$ и парамагнитного иона $[PtCl_4]^{2-}$?

Решение:

Пространственная структура комплексов зависит от типа гибридизации атомных орбиталей центрального атома комплексообразователя. Комплексная частица $\mathbf{[Ni(CN)_4]^{2-}}$ *образована с участием сильных лигандов, которые вызывают спаривание электронов на 3d-подуровне никеля +2, в образовании химической связи принимают участие вакантные одна 3d-, одна 4s- и две 4p-орбитали, тип гибридизации атомных орбиталей* dsp^2*, плоскоквадратная геометрия. Комплексная частица не обладает магнитными свойствами.*

Парамагнитный ион $\mathbf{[PtCl_4]^{2-}}$ *образуется в результате взаимодействия* $Pt^{+2}(5d^86s^0)$ *и слабых лигандов хлорид-ионов, спаривания электронов на 5d-подуровне не происходит, в образовании связи принимают участие вакантные одна 6s- и три 6p-орбитали, тип гибридизации атомных орбиталей при образовании тетраэдрического комплекса* sp^3.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

26. Определите степень окисления атомов кобальта и значения **x** и **y** для соединений: $[Co(NH_3)_6]Cl_x$ и $[Co(NH_3)_6]Cl_y$, если известно, что первое вещество диамагнитно, а второе – парамагнитно.

Решение:

Координационное число металла-комплексообразователя равно 6. Это характерно как для Co^{+3} так и для Co^{+2}. Запишем электронную конфигурацию этих частиц: Co^{+3} - $3d^6 4s^0$; Co^{+2} - $3d^7 4s^0$. Образование диамагнитого комплекса возможно в первом случае, когда кобальт проявляет степень окисления +3, ***$[Co(NH_3)_6]Cl_3$,*** *значение x равно 3. Электроны на 3d-подуровне спарены, в этом случае аммиак проявляет свойства сильного лиганда. При образовании комплексной частицы с парамагнитными свойствами атом-комплексообразователь имеет степень окисления +2, y равен 2, формула* ***$[Co(NH_3)_6]Cl_2$,*** *аммиак в этом случае проявляет свойства слабого лиганда.*

27. С помощью методов ВС и ТКП объясните конфигурацию ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[FeF_6]^{4-}$. Какой из них обладает парамагнитными свойствами, а какой диамагнитными?

Решение:

Металл-комплексообразователь проявляет степень окисления +2. Электронная конфигурация частицы $3d^6 4s^0$.

Под влиянием сильного лиганда цианид-ионов происходит спаривание электронов на 3d-подуровне (ВС), в образовании химических связей принимают участие вакантные две 3d-, одна 4s- и три 4p-орбитали. Тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома d^2sp^3 при образовании октаэдрического внутриорбитального комплекса. С точки зрения ТКП электронная конфигурация 3d-подуровня имеет вид t^6_{2g}, число неспаренных электронов равно 0, комплексная частица диамагнитна- ***$[Fe(CN)_6]^{4-}$.***

Конфигурация d-подуровня центрального атома в слабом октаэдрическом поле соответствует $t^4_{2g}e^2_g$, число неспаренных электронов равно 4, комплексная частица обладает магнитными свойствами - ***$[FeF_6]^{4-}$.***

2.2. Изомерия комплексных соединений

1. Две формы платинового комплекса одинакового химического состава отличаются друг от друга по окраске и по растворимости в ряде растворителей. Водные растворы обеих форм не обладают электропроводностью. Исходя из этих (весьма скудных) данных,

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

укажите о каком типе изомерии, вероятнее всего, идет речь в данном случае и какие типы изомерии совершенно исключаются.

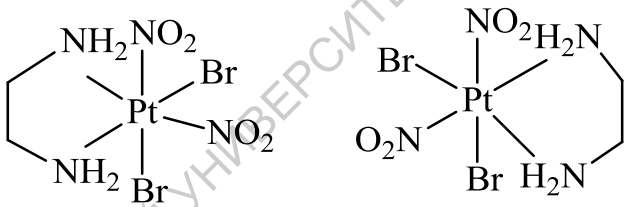
Решение:

Комплексные соединения не являются электролитами, следовательно, характерно отсутствие внешней сферы и поэтому исключается координационная изомерия, в том числе ионизационная и сольватная. Возможна изомерия связи, геометрическая (цис- и транс-) и оптическая изомерия.

2. Предложите структурные формулы стереоизомеров соединения $Pt(en)(NO_2)_2Br_2$.

Решение:

Учитывая принцип электронейтральности, металл-комплексообразователь имеет степень окисления +4, характерно координационное число 6, (en)- бидентатный лиганд. Комплексная частица не имеет внешней сферы $[Pt(en)(NO_2)_2Br_2]$. Формулы структурных стереоизомеров имеют вид.



3. Запишите формулы двух возможных координационных изомеров соединения общей формулы $Co(NH_3)_4Cl_2OH$.

Решение:

Соблюдая принцип электронейтральности, металл-комплексообразователь имеет степень окисления +3, характерное координационное число 6. Формулы координационных изомеров имеют вид: $[Co(NH_3)_4Cl_2]OH$ и $[Co(NH_3)_4Cl(OH)]Cl$

4. Запишите формулы, выделив в них координационные сферы, и дайте названия двум различным веществам с общей молекулярной формулой $PtCu(NH_3)_4Cl_4$.

Решение:

Эмпирическая формула указывает на существование комплексов-изомеров, в которых анион и катион являются комплексными частицами: каждая комплексная чатица содержит металл-комплексообразователь в степени окисления +2 с координационным числом 4. Предлагаемые формулыкоординационнфых изомеров:

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$ - тетрахлоридкупрат(II)тетраамминплатины(II) или $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$- тетрахлоридплатинат(II)тетраамминмеди(II).

5. Соединение $Co(NH_3)_5(SO_4)Br$ существует в двух формах. Каждая из них диссоциирует в растворе с образованием двух ионов. Как можно доказать с помощью химических реакций их структуру?

Решение:

В данном случае проявляется способность к ионизационной изомерии: $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$ ион-комплексообразователь – Co^{3+}, координационное число 6,сульфат-ион SO_4^{2-} - монодентатный лиганд, координационная сфера имеет заряд 1-. Диссоциация в растворе происходит следующим образом: $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br = [Co(NH_3)_5(SO_4)]^+ + Br^-$. Качественная реакция на бромид-ион взаимодействие с нитратом серебра с образованием творожистого осадка светло-желтоватого цвета:

$[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br + AgNO_3 = [Co(NH_3)_5(SO_4)]NO_3 + AgBr$

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ Co^{3+} координационное число 6,заряд комплексного иона 2^+

Диссоциация в растворе происходит следующим образом:

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 = [Co(NH_3)_5Br]^{2+} + SO_4^{2-}$ Доказать наличие в растворе сульфат – ионов можно по образованию белого нерастворимого в воде и кислотах белого осадка сульфата бария:

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 + BaC1_2 = BaSO_4 + [Co(NH_3)_5Br]C1_2$

6. В присутствии лиганда SCN^- возможна изомерия положения. Когда он координирован через атом S, его называют тиоцианато-лигандом, а когда он координирован через атом N, то изотиоцианато-лигандом. Изобразите структуры и назовите все возможные изомеры диамминди-тиоцианатоплатины.

Решение:

Подсказкой для составления формулы является название комплекса без указания степени окисления металла-комплексообразователя – комплекс без внешней сферы. Формула комплексного соединения диамминди-тиоцианатоплатина $[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$. Изомером связи является соединение $[Pt(NH_3)_2(NCS)_2]$. По формуле вещества можно предсказать еще и проявление геометрической изомерии (цис- и транс-).

7. Какие типы изомерии характерны для следующих комплексов:

а) $[Pt(NH_3)Br_2Cl]^-$

б) $[Pt(NH_3)_2BrCl]$

г) $[Co(NH_3)_2enCl_2]^+$

д) $[Cr(NH_3)_2Br_2Cl_2]^-$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

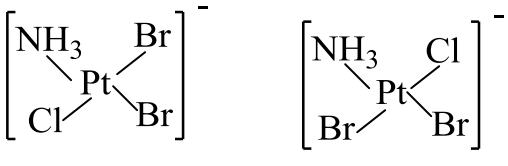
в) $[Co(H_2O)(NH_3)_2enCl]^{2+}$ е) $[Pt(NH_3)(N_2H_4)(NH_2OH)I]^{+}$

Изобразите графические формулы изомеров. Назовите соединения в соответствии с требованиями современной номенклатуры.

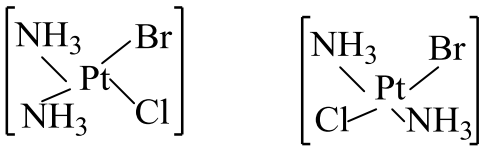
Решение:

геометрические изомеры:

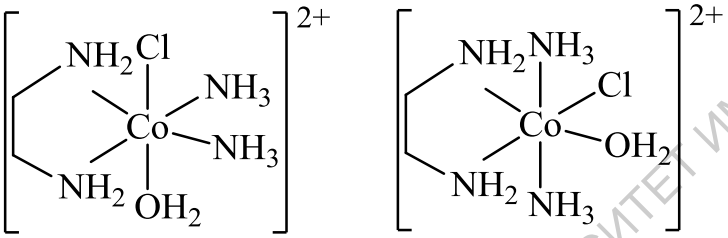
а)

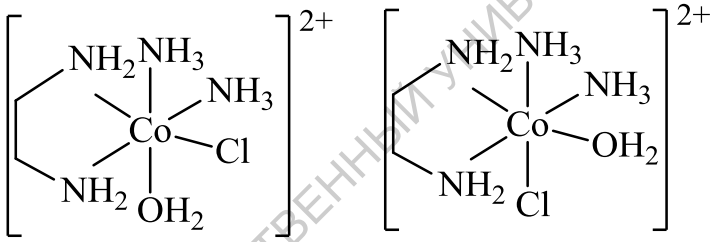


б)

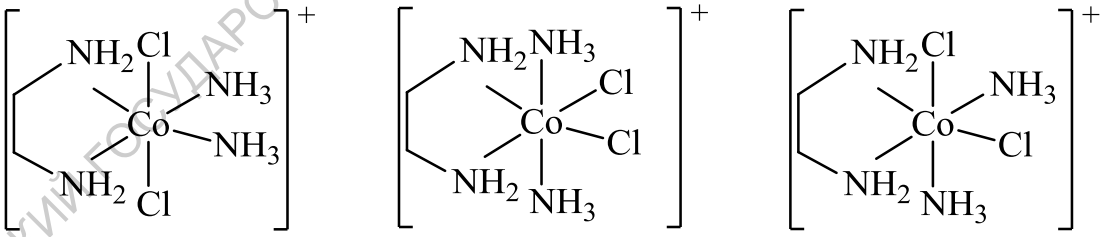


в)

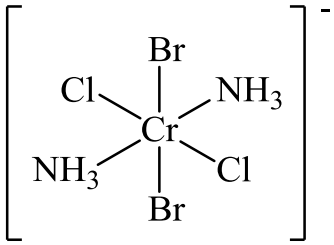
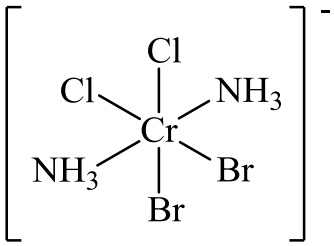
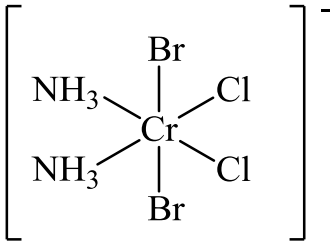


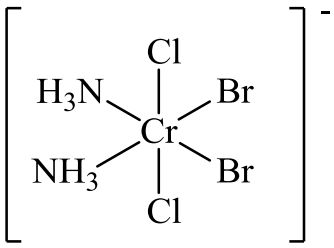
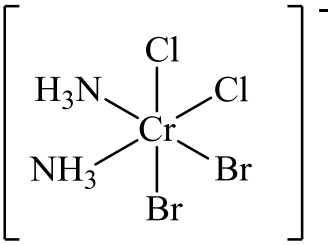


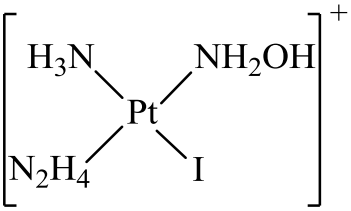
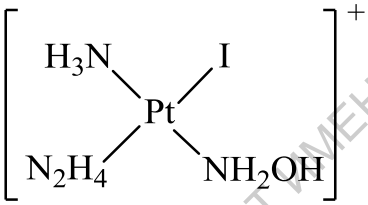
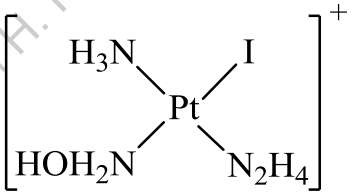
г)



САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

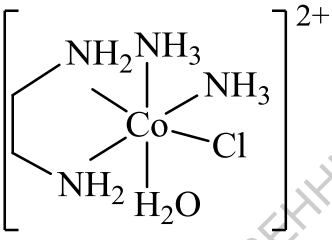
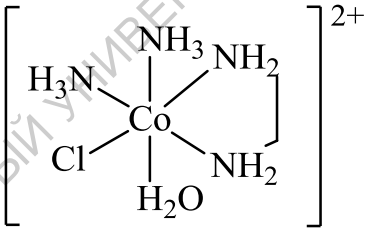




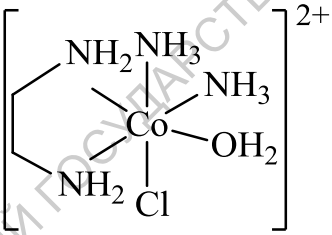
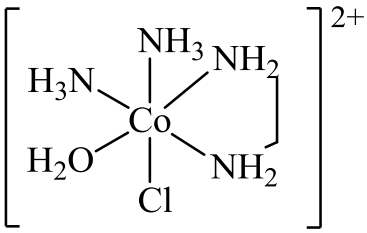
д)



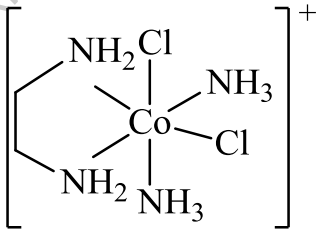
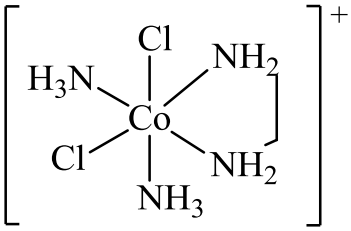
е)




Оптических изомеров не образуют а), б), е).

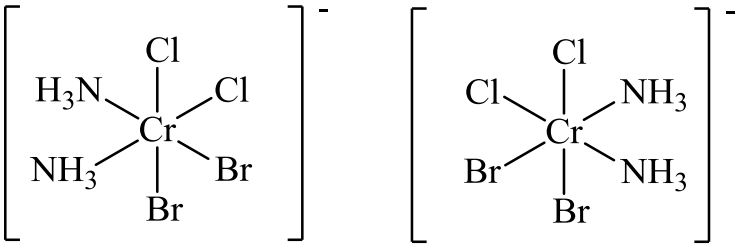
Оптические изомеры

7в) 3



7в) 4



7г) 3



САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

7д) 5 

8. Изомер состава $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ представляет собой нерастворимое твердое вещество, которое при перетирании с нитратом серебра образует $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ и новую твердую фазу состава $Ag_2[PtCl_4]$. Приведите структуры и назовите каждое из трех соединений платины(II).

Решение:

Условие задания указывает на отсутствие хлорид-ионов во внешней сфере комплекса, условие электронейтральности соответствует проявлению металлом-комплесообразователем степени окисления 2+, число монодентатных лигандов, равно 4. Все взятое указывает на образование комплекса без внешней сферы: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Образование в качестве продуктов реакции комплексных соединений $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ и $Ag_2[PtCl_4]$ дает основание считать, что исходное вещество содержит комплексный катион и комплексный анион с катионом платины как металла-комплексообразователя: $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и $[PtCl_4]^{2-}$. Тогда реакцию взаимодействия можно представить уравнением:

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] + 2AgNO_3 = [Pt(NH_3)_4](NO_3)_2 + Ag_2[PtCl_4]$

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ – тетрахлороплатинат(II) тетраамминплатины(II)

$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ - нитрат тераамминплатины(II)

$Ag_2[PtCl_4]$- тетрахлороплатинат (II) серебра(I)

9. Фиолетовый и темно-зеленый кристаллогидраты хлорида хрома(III) являются изомерами соединения состава $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Напишите их координационные формулы, учитывая, что в растворе первого соединения на осаждение Cl^- - иона из 1 моль затрачивается 3 моля $AgNO_3$, а для второго – 1 моль $AgNO_3$.

Решение:

Указание на количество хлорид-ионов, которое взаимодействует с нитратом серебра, позволяет записать формулы сольватных изомеров

$[Cr(H_2O)_6]CI_3$ - хлорид гексааквахрома(III)

$[Cr(H_2O)_4C1_2]CI$ - хлорид тетрадихлорохрома(III)

и реакции их взаимодействия с нитратом серебра:

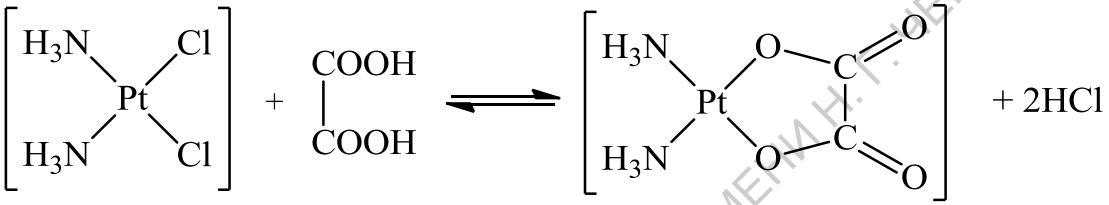
САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 + 3AgNO_3 = 3AgCl + [Cr(H_2O)_6](NO_3)_3$
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + AgNO_3 = AgCl + [Cr(H_2O)_4Cl_2]NO_3$

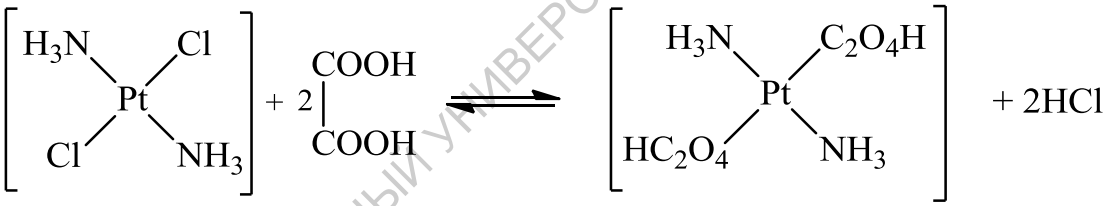
10. Какой изомер (цис- или транс-) соединения $[PtCl_2(NH_3)_2]$ является исходным продуктом реакции с $H_2C_2O_4$ при получении $[PtC_2O_4(NH_3)_2]$?

Решение:

с учётом того, что оксолат-ион образует цикл, выступая как бидентантный лиганд, то в качестве исходного соединения необходимо брать цис-изомер дихлородиаминплатина. Потому что транс-изомер не сможет образовать цикл с оксолат-ионом из-за пространственных затруднений.



если использовать транс-изомер, то хлорид-ионы не могут быть замещены одним оксолат-ионом с образованием цикла. Реакция протекает согласно следующему уравнению



11. Запишите координационные изомеры вещества с эмпирической формулой $CrCo(C_2O_4)_3\ 6NH_3$.

Решение:

$(C_2O_4)^{2-}$ - бидентатный лиганд, NH_3 – монодентатный лиганд.

Металлы - комплексообразователи проявляют степени окисления +3. Вещество состоит из комплексного катиона и аниона. Можно предложить следующие изомеры: $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$ и $[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$

12. Запишите ионизационные изомеры вещества с эмпирической формулой $CoCl_2NO_3\ 4NH_3$.

Решение:

$[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$, $[Co(NH_3)_4Cl(NO_3)]Cl$

13. Напишите возможные изомеры для соединений: $[Rh(en)_2Br_2]Cl$; $[Pt(en)Br_2Cl_2]$; $[Co(NH_3)_4Cl_2]Br$; $[Co(en)_2Cl_2]Cl\ H_2O$; $[(CO)_5\ Mn(SCN)]$.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

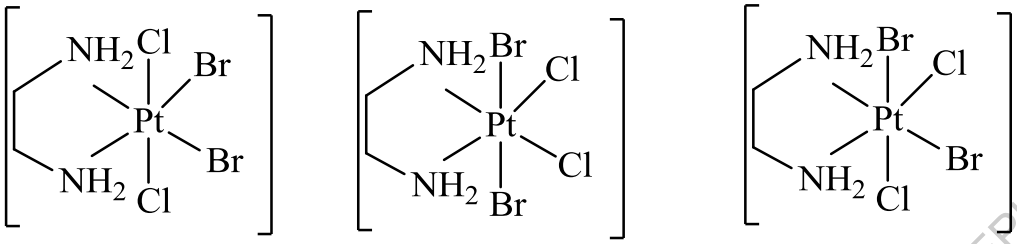
Решение:

а) $[Rh(en)_2Br_2]Cl$

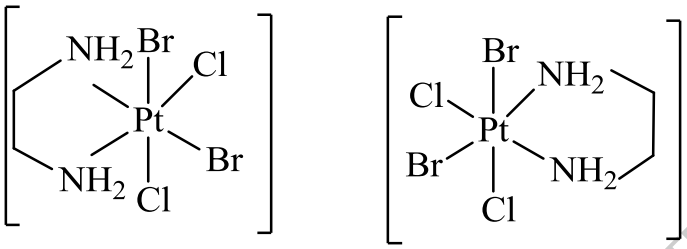
ионизационные: $[Rh(en)_2Br_2]Cl$ и $[Rh(en)_2BrCl]Br$

б) $[Pt(en)Br_2Cl_2]$

геометрические:



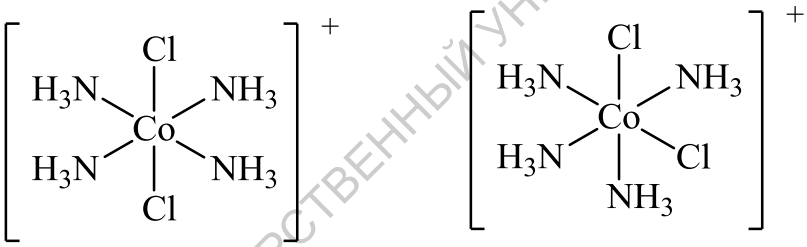
оптические:



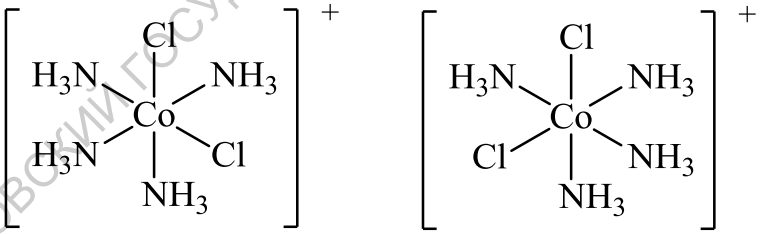
в) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Br$

ионизационные: $[Co(NH_3)_4Cl_2]Br$ и $[Co(NH_3)_4\ BrCl]Cl$

геометрические:



оптические:

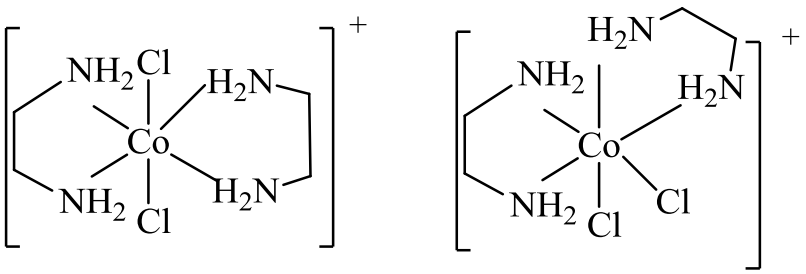


г) $[Co(en)_2Cl_2]Cl\ H_2O$

гидратные: $[Co(en)_2Cl_2]Cl\ H_2O$ и $[Co(en)_2\ (H_2O)Cl]Cl_2$

геометрические:

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО



д) $[(CO)_5\ Mn(SCN)]$
структурные: $[(CO)_5\ Mn(SCN)]$ и $[(CO)_5\ Mn(NCS)]$

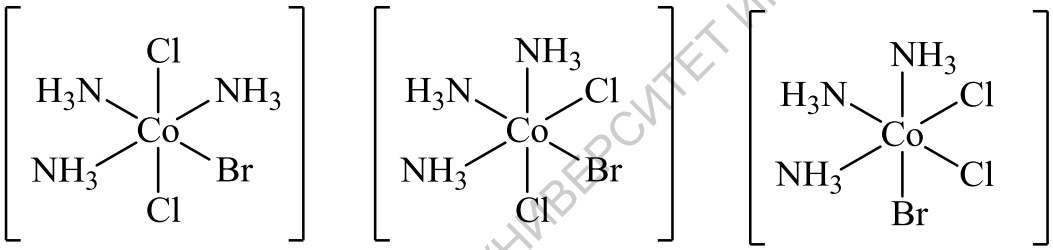
14. Напишите графические формулы цис- и транс- изомеров соединений:

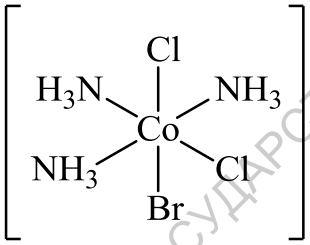
а) бромодихлоротриаминкобальт (III);

б) дихлородиоксалатокобальтат (III) натрия.

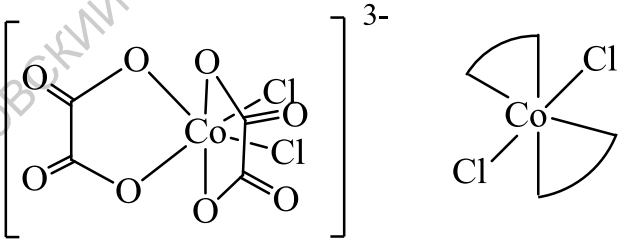
Решение:

а) $[Co(NH_3)_3Cl_2Br]$





б) $Na_3[Co(C_2O_4)_2Cl_2]$

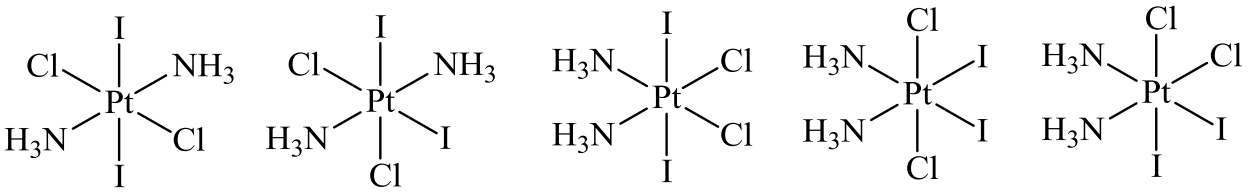


15. Изобразите геометрические и оптические изомеры соединения $[PtCl_2I_2(NH_3)_2]$.

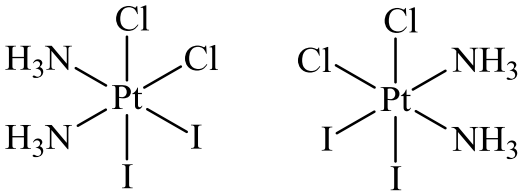
Решение:

геометрические изомеры

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО



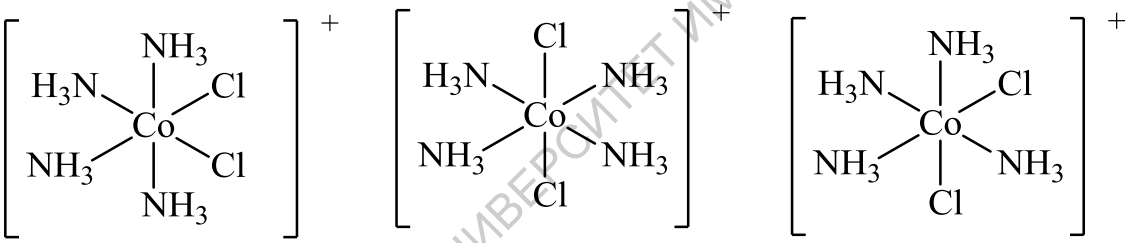
оптические изомеры



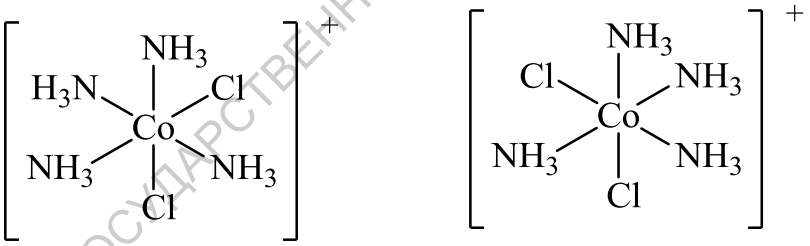
16. Сколько изомеров у соединения $[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$? Дайте их схематические изображения.

Решение:

геометрические изомеры



оптические изомеры



17. Запишите формулы и дайте названия двум возможным координационным изомерам соединения общей формулы

$Pt(NH_4)_4Cl_2(OH)_2$ К.Ч.(Pt)=6.

Решение:

Соблюдая принцип электронейтральности, металл-комплексообразователь имеет степень окисления +4, характерное координационное число 6. Формулы координационных изомеров имеют вид $[Pt(NH_3)_4Cl_2](OH)_2$ *и* $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]Cl_2$.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

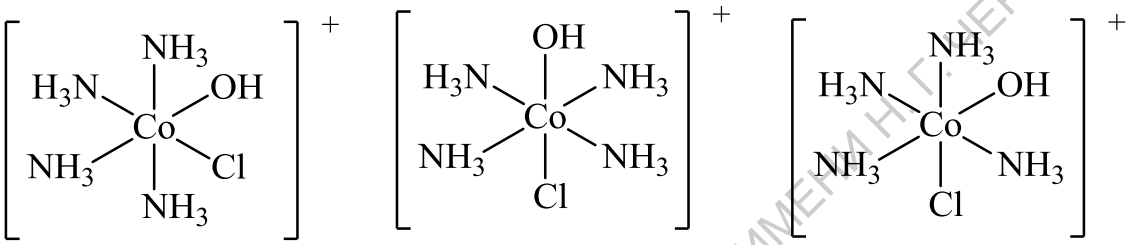
18. Запишите формулы и дайте названия возможным изомерам соединения, имеющего общую формулу $Co(NH_3)_4Cl_2OH$. Координационное число Co^{3+} равно шести.

Решение:

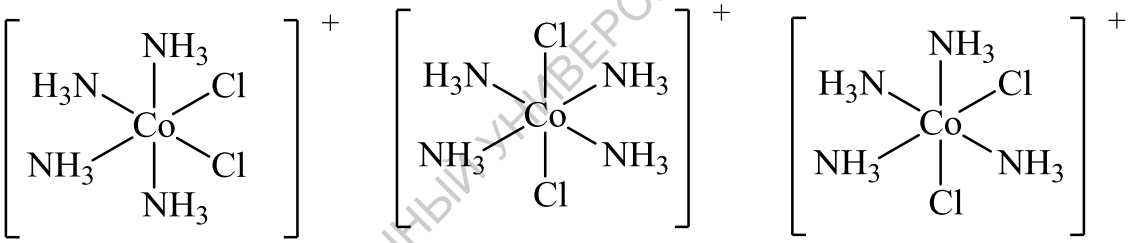
ионизационные: $[Co(NH_3)_4Cl(OH)]Cl$ хлорид гидроксохлоротетрааминплатины (III), $[Co(NH_3)_4Cl_2]OH$ гидроксид дихлоротетрааминкобальта (III).

геометрические:

$[Co(NH_3)_4Cl(OH)]Cl$



$[Co(NH_3)_4Cl_2]OH$



19. Напишите возможные изомеры комплексного соединения, имеющего состав $Co(py)_2(H_2O)_2Cl_2Br$. Координационное число Co^{3+} равно шести. Определите вид изомерии.

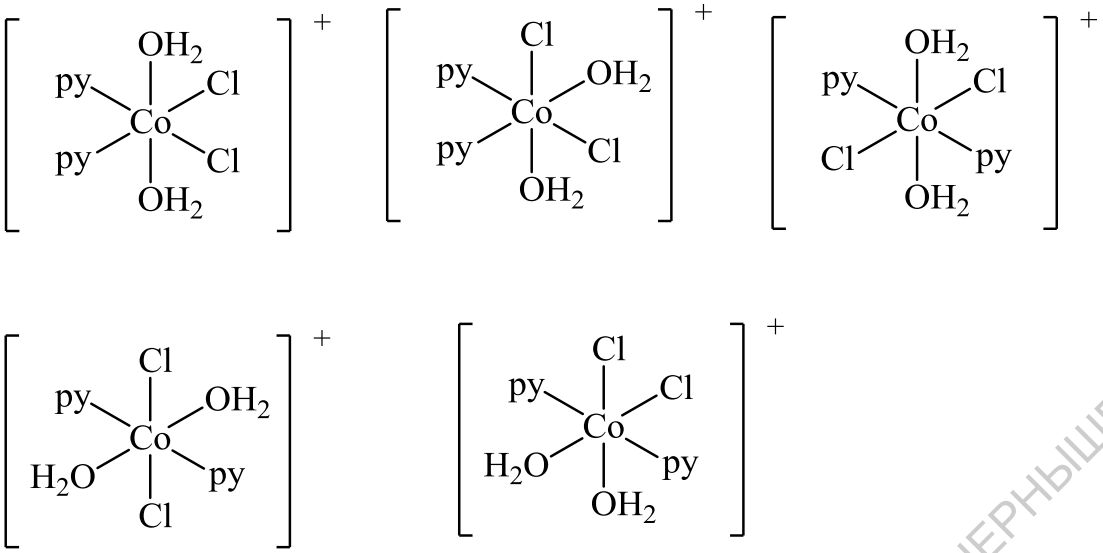
Решение:

Гидратные изомеры: $[Co(py)_2(H_2O)Cl_2Br]\cdot 2H_2O$, $[Co(py)_2(H_2O)_2Cl_2]Br\cdot H_2O$, $[Co(py)_2(H_2O)_2ClBr]Cl\cdot H_2O$, $[Co(py)_2(H_2O)_3Br]Cl_2$

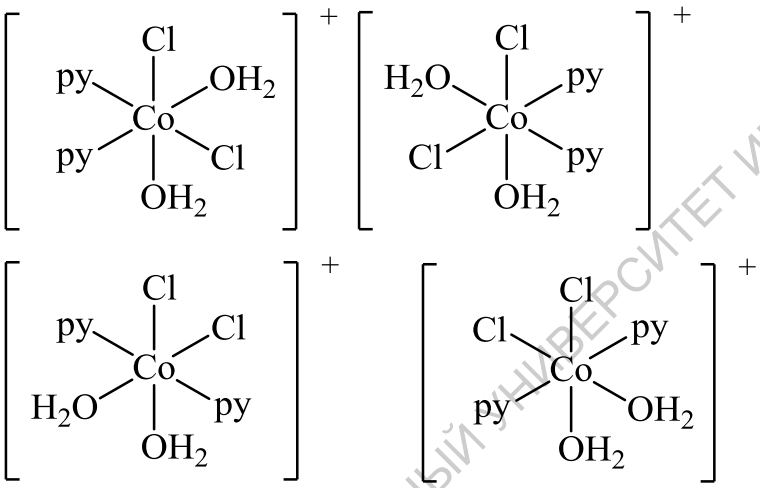
Ионизационые изомеры: $[Co(py)_2(H_2O)_3Br]Cl_2$, $[Co(py)_2(H_2O)_3Cl]BrCl$

Геометрические:

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО



оптические:



2.3. Окраска комплексных соединений

1. Как окрашено координационное соединение, поглощающее излучение с длиной волны 630 нм?

Решение:

Длина волны, нм	*Спектральный (поглощаемый) цвет*	*Окраска вещества (дополнительный цвет)*
400-435	*Фиолетовый*	*Зеленовато-желтый*
435-480	*Синий*	*Желтый*
480-490	*Зеленовато-синий*	*Оранжевый*
490-500	*Сине-зеленый*	*Красный*
500-560	*Зеленый*	*Пурпурный*
560-580	*Желто-зеленый*	*Фиолетовый*
580-595	*Желтый*	*Синий*
595-605	*Оранжевый*	*Зеленовато-синий*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

605-730	*Красный*	*Сине-зеленый*
730-760	*Пурпурный*	*Зеленый*

В соответствии с данными таблицы, раствор комплексного соединения окрашен в сине-зеленый цвет.

2. Три изомерных комплекса окрашены в красный, зеленый и желтый цвет соответственно. Какой из этих комплексов поглощает излучение с наибольшей энергией, если каждый из них дает только одну полосу поглощения в видимой области спектра? Какой комплекс поглощает излучение с самой низкой энергией?

Решение:

Общая закономерность – чем сильнее лиганд, тем больше величина расщепления и меньше длина волны максимума поглощения. В соответствии с данными вышеприведенной таблицы, желтый раствор комплекса поглощает излучение с наибольшей энергией (коротковолновая область спектра), красный – с наименьшей энергией (более длинноволновая область спектра).

3. Выберите из каждой указанной ниже пары комплексов тот комплекс, который, по вашему мнению, должен поглощать свет с более высокой энергией?

а) $[CoF_6]^{4-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{2+}$

б) $[FeCl_4]^{-}$ и $[FeCl_4]^{2-}$

в) $[V(H_2O)_6]^{3+}$ и $[V(NO_3)_6]^{3-}$

Решение:

Общая закономерность – чем сильнее лиганд, тем больше величина расщепления и меньше длина волны максимума поглощения.

а) Комплексные частицы $\mathbf{[CoF_6]^{4-}}$ *и* $\mathbf{[Co(NH_3)_6]^{2+}}$ *различаются природой лиганда. Фторид-ион* F^- *более слабый лиганд, чем аммиак, поэтому фторидный комплекс характеризуется меньшей энергией расщепления d – подуровня, но поглощает свет в более длинноволновой области. Следовательно, аммиачный комплекс поглощает свет с более высокой энергией.*

б) Различие комплексных частиц $\mathbf{[FeCl_4]^{-}}$ *и* $\mathbf{[FeCl_4]^{2-}}$ *обусловлено разной степенью окисления металла-комплексообразователя,* Fe^{+3} *и* Fe^{+2}*. С увеличением заряда иона металла-комплексообразователя лиганды*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

оказывают большее влияние на расщепление d-подуровня, что приводит к увеличению энергии расщепления и соответственно комплекс, образованный катионом железа (3+) поглощает свет с более высокой энергией.

в) Комплексные частицы $[V(H_2O)_6]^{3+}$ *и* $[V(NO_3)_6]^{3-}$ *различаются природой лиганда. Нитрат-ион является более слабым лигандом, располагается в спектрохимическом ряду в левой части по сравнению с положением лиганда –* H_2O*. Молекулы воды оказывают большее влияние на расщепление d-подуровня металла-комплексообразователя, что приводит к увеличению энергии расщепления и соответственно, аквакомплекс ванадия поглощает свет с более высокой энергией.*

4. Растворы, содержащие ион $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, поглощают свет с длиной волны 520 нм; растворы, содержащие ион $[CoCl_4]^{2-}$, поглощают свет с длиной волны 690 нм. Как окрашены эти соединения? Почему максимум поглощения раствора $[CoCl_4]^{2-}$ наблюдается при больших длинах волн, чем максимум поглощения раствора $[Co(H_2O)_6]^{2+}$?

Решение:

Длина волны, нм	*Спектральный (поглощаемый) цвет*	*Окраска вещества (дополнительный цвет)*
400-435	*Фиолетовый*	*Зеленовато-желтый*
435-480	*Синий*	*Желтый*
480-490	*Зеленовато-синий*	*Оранжевый*
490-500	*Сине-зеленый*	*Красный*
500-560	*Зеленый*	*Пурпурный*
560-580	*Желто-зеленый*	*Фиолетовый*
580-595	*Желтый*	*Синий*
595-605	*Оранжевый*	*Зеленовато-синий*
605-730	*Красный*	*Сине-зеленый*
730-760	*Пурпурный*	*Зеленый*

Растворы, содержащие комплексные ионы $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ *поглощают свет с длиной волны 520 нм, растворы окрашены в красно-розовый цвет.*

Растворы, содержащие комплексные ионы $[CoCl_4]^{2-}$ *поглощают свет с длиной волны 690 нм, растворы окрашены в сине-зеленый цвет.*

Максимум поглощения раствора $[CoCl_4]^{2-}$ *наблюдается при больших длинах волн, чем максимум поглощения раствора* $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ *так как*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

хлорид-ионы являются более слабыми лигандами, оказывают меньшее влияние на энергию расщепления d-подуровня металла-комплексообразователя. Энергия расщепления обратно пропорциональна длине волны поглощаемого излучения.

Энергия E, кДж/моль	*162*	*193*	*206*	*214*	*244*	*278*	*300*
Длина волны λ, нм	*760*	*620*	*580*	*560*	*490*	*430*	*400*

5. Какие изменения должны произойти в спектре поглощения октаэдрических комплексов V(III) при замене лигандов H_2O на NH_3 и затем на CN^-?

Решение:

В соответствии со спектрохимическим рядом в ряду лигандов H_2O - NH_3 - CN^- наблюдается увеличение силы поля лигандов, что приводит к увеличению энергии расщепления d-подуровня металла-комплексообразователя и сдвигу максимума поглощения в спектре в коротковолновую область.

Энергия E, кДж/моль	*162*	*193*	*206*	*214*	*244*	*278*	*300*
Длина волны λ, нм	*760*	*620*	*580*	*560*	*490*	*430*	*400*

6. Исходя из данных о длинах волн максимумов поглощения, укажите, как должны быть окрашены следующие комплексы:

а) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 470 нм; б) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^{+}$ 440 нм;

в) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ 510 нм; г) $[Co(en)_2Cl_2]^{+}$ 535 нм.

Решение:

Длина волны, нм	*Спектральный (поглощаемый) цвет*	*Окраска вещества (дополнительный цвет)*
400-435	*Фиолетовый*	*Зеленовато-желтый*
435-480	*Синий*	*Желтый*
480-490	*Зеленовато-синий*	*Оранжевый*
490-500	*Сине-зеленый*	*Красный*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

500-560	*Зеленый*	*Пурпурный*
560-580	*Желто-зеленый*	*Фиолетовый*
580-595	*Желтый*	*Синий*
595-605	*Оранжевый*	*Зеленовато-синий*
605-730	*Красный*	*Сине-зеленый*
730-760	*Пурпурный*	*Зеленый*

а) Комплексная частица $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ *характеризуется максимумом поглощения при 470 нм; раствор имеет желтую окраску.*

б) Комплексная частица $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^{+}$ *имеет максимум поглощения при 440 нм; раствор окрашен в желтый цвет.*

в) Комплексная частица $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ *характеризуется максимумом поглощения при 510 нм; раствор имеет пурпурный цвет.*

г) Комплексная частица $[Co(en)_2Cl_2]^{+}$ *имеет максимум поглощения при 535 нм. Раствор окрашен в пурпурный цвет.*

7. Объясните, почему соединения золота (I) не окрашены, а соединения золота (III) — окрашены.

Решение:

Золото располагается в 1 группе, в побочной подгруппе. Для атома этого элемента характерно явление «проскока» электрона (Au^0.....$5d^{10}6s^1$) . *При образовании частицы* Au^+ *электрон уходит с внешнего 6s-подуровня и электронная конфигурация имеет вид* ....$5d^{10}6s^0$. *Данная частица имеет полностью заполненный* d^{10}*-подуровень, поэтому соединения золота (1) не имеют окраски.*

При образовании частицы Au^{+3} *электроны уходят с внешнего 6s-подуровня и два электрона с предвнешнего d-подуровня, электронная конфигурация частицы* ....$5d^86s^0$. *На d-подуровне имеется возможность перехода электронов при поглощении света, что и определяет окраску растворов комплексов.*

8. Максимум поглощения видимого света ионом $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ соответствует длине волны 304 нм. Вычислите энергию расщепления d-уровня.

Решение:

Известно, что энергию расщепления d–подуровня можно рассчитать, используя формулу: $E = N_A \cdot h \cdot \nu = N_A \cdot h \cdot c/\lambda$,

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

где N_A – число Авогадро, равное $6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль-1

h – постоянная Планка, равна $6{,}6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с

с – скорость света, равная $3{,}0 \cdot 10^{8}$ м/с

λ- длина волны максимума поглощения, м

Зная длину волны максимума поглощения в спектре поглощения комплексного соединения, можно рассчитать энергию расщепления.

$$E = 6{,}6 \cdot 10^{-34} \cdot 3{,}0 \cdot 10^{8} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} / 3{,}04 \cdot 10^{-7} = 392 \text{ кДж}$$

9. Для иона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ энергия расщепления равна 167.2 кДж/моль. Какова окраска соединений хрома (III) в водных растворах?

Решение:

Для определения длины волны максимума поглощения используем указанную выше формулу, из которой

$$\lambda = N_A \cdot h \cdot c / E = 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}6 \cdot 10^{-34} \cdot 3{,}0 \cdot 10^{8} / 167200 = 0{,}713 \cdot 10^{-6} \text{ (м)} = 713 \text{ (нм)}$$

В соответствии с данными приведенной таблицы

Длина волны, нм	*Спектральный (поглощаемый) цвет*	*Окраска вещества (дополнительный цвет)*
400-435	*Фиолетовый*	*Зеленовато-желтый*
435-480	*Синий*	*Желтый*
480-490	*Зеленовато-синий*	*Оранжевый*
490-500	*Сине-зеленый*	*Красный*
500-560	*Зеленый*	*Пурпурный*
560-580	*Желто-зеленый*	*Фиолетовый*
580-595	*Желтый*	*Синий*
595-605	*Оранжевый*	*Зеленовато-синий*
605-730	*Красный*	*Сине-зеленый*
730-760	*Пурпурный*	*Зеленый*

окраска соединений хрома (III) в водных растворах сине-зеленая.

10. Ион $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ окрашен в красный цвет, а ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ — в зеленый. Укажите соотношение длин волн, отвечающих максимумам поглощения света этими ионами.

Решение:

Ион $\mathbf{[Co(H_2O)_6]^{2+}}$ *окрашен в красный цвет, максимум поглощения находится в области 490-500 нм. Ион* $\mathbf{[Cr(H_2O)_6]^{3+}}$ *— в зеленый, максимум поглощения находится в области 730-760нм.*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

11. Растворы комплексов $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ и $[CoCl_4]^{2-}$ окрашены. Один из них розовый, другой желтый, третий синий. Используя спектрохимический ряд лигандов и относительные величины ЭСКП, определите цвет каждого комплекса.

Решение:

Указанные комплексные соединения образованы металлом-комплексообразователем Co^{2+} , различие в природе лиганда. В соответствии со спектрохимическим рядом, лиганды, принимающие участие в образовании комплексов, располагаются по увеличению силы поля следующим образом: Cl^- - H_2O - NH_3.

В соответствии с данными приведенной таблицы

Длина волны, нм	*Спектральный (поглощаемый) цвет*	*Окраска вещества (дополнительный цвет)*
400-435	*Фиолетовый*	*Зеленовато-желтый*
435-480	*Синий*	*Желтый*
480-490	*Зеленовато-синий*	*Оранжевый*
490-500	*Сине-зеленый*	*Красный*
500-560	*Зеленый*	*Пурпурный*
560-580	*Желто-зеленый*	*Фиолетовый*
580-595	*Желтый*	*Синий*
595-605	*Оранжевый*	*Зеленовато-синий*
605-730	*Красный*	*Сине-зеленый*
730-760	*Пурпурный*	*Зеленый*

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ *- растворы окрашены в желтый цвет.*

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ *- раствор окрашен в красный цвет*

Растворы, содержащие комплексные ионы ***$[CoCl_4]^{2-}$*** *поглощают свет с длиной волны 690 нм, растворы окрашены в сине-зеленый цвет.*

12. Энергия расщепления кристаллическим полем для комплекса $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ равна 120 кДж/моль. Вычислите предполагаемую длину волны поглощения, соответствующую возбуждению электрона с нижнего энергетического уровня на верхний энергетический уровень d-орбиталей. Будет ли данный комплекс поглощать излучение в видимой области спектра?

Решение:

Для определения длины волны максимума поглощения используем указанную формулу $\lambda = N_A \cdot h \cdot c / E = 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}6 \cdot 10^{-34} \cdot 3{,}0 \cdot 10^{8} / 120000 =$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$0{,}993 \cdot 10^{-6}$ (м) =993 (нм). Аквакомплекс железа (+2) не поглощает в видимой области спектра.

13. Почему бесцветны ионы $[AgL_2]^{n-}$? Определите тип гибридизации иона $[Ag(H_2O)_2]^+$. Какой это комплекс:

а) высоко- или низкоспиновый;

б) пара- или диамагнитный?

Решение:

Тип гибридизации в ионе $\mathbf{[Ag(H_2O)_2]^+}$ *определяется электронной конфигурацией металла-комплексообразователя* Ag^+ *…*$4d^{10}5s^0$*, в образовании двух гибридных орбиталей принимают участие одна 5s-орбиталь и одна 4p-орбиталь (sp-гибридизация), отсутствуют неспаренные электроны (низкоспиновый комплекс), комплексная частица не проявляет магнитных свойств (диамагнитна)*

14. Объясните, используя теорию ТКП, почему бесцветен ион $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$.

Решение:

Катион цинка характеризуется наличием полностью заполненного d – подуровня $3d^{10}4s^0$*. Отсутствует возможность перехода электронов на внешнем 3d –подуровне.*

15. Объясните, используя теорию кристаллического поля, почему бесцветен ион $[Al(OH)_6]^{3-}$.

Решение:

Катион алюминия характеризуется электронной конфигурацией $1s^22s^22p^6$*, отсутствуют внешние d-электроны, комплекс* $[Al(OH)_6]^{3-}$ *не окрашен.*

16. Растворы, содержащие $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, поглощают свет с длиной волны 520 нм. Растворы, содержащие ионы $[CoCl_4]^{2-}$, поглощают свет с длиной волны, примерно, 690 нм. Как должны быть окрашены эти растворы? Рассчитайте параметр расщепления Δ в этих комплексах.

Решение:

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

В соответствии с данными таблицы

Длина волны, нм	*Спектральный (поглощаемый) цвет*	*Окраска вещества (дополнительный цвет)*
400-435	*Фиолетовый*	*Зеленовато-желтый*
435-480	*Синий*	*Желтый*
480-490	*Зеленовато-синий*	*Оранжевый*
490-500	*Сине-зеленый*	*Красный*
500-560	*Зеленый*	*Пурпурный*
560-580	*Желто-зеленый*	*Фиолетовый*
580-595	*Желтый*	*Синий*
595-605	*Оранжевый*	*Зеленовато-синий*
605-730	*Красный*	*Сине-зеленый*
730-760	*Пурпурный*	*Зеленый*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ *- раствор окрашен в красный цвет.*

Растворы, содержащие комплексные ионы ***$[CoCl_4]^{2-}$****, поглощают свет с длиной волны 690 нм, растворы окрашены в сине-зеленый цвет.*

Известно, что энергию расщепления d–подуровня можно рассчитать, используя формулу: $E = N_A \cdot h \cdot \nu = N_A \cdot h \cdot c/\lambda$,

где N_A *– число Авогадро, равное* $6{,}02 \cdot 10^{23}$ *моль-1*

h – постоянная Планка, равна $6{,}6 \cdot 10^{-34}$ *Дж/с*

с – скорость света, равная $3{,}0 \cdot 10^{8}$ *м/с*

λ- длина волны максимума поглощения, м

Зная длину волны максимума поглощения в спектре поглощения комплексного соединения, можно рассчитать энергию расщепления:

$$E = N_A \cdot h \cdot c/$$

Для комплексной частицы ***$[Co(H_2O)_6]^{2+}$*** *параметр расщепления*

$E = 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}6 \cdot 10^{-3\,4} \cdot 3{,}0 \cdot 10^{8} / 520000 = 229$ *(кДж/моль)*

Для комплексной частицы ***$[CoCl_4]^{2-}$*** *параметр расщепления*

$E = 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}6 \cdot 10^{-3\,4} \cdot 3{,}0 \cdot 10^{8} / 690000 = 173$ *(кДж/моль)*

17. Почему бесцветны ионы $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ и $[Ag(NH_3)_2]^{+}$? Определите тип гибридизации, геометрию иона, распределение электронов комплексообразователя.

Решение:

Комплексные частицы не обладают окраской, так как серебро (+1) имеет полностью заполненный 4d—подуровень ($4d^{10}5s^{0}$)*. Отсутствует возможность d – d – электронных переходов.*

Комплексная частица $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ *образована бидентатным лигандом, в образовании связей принимают участие одна s-орбиталь три p-орбитали центрального атома серебра (+1), тип гибридизации* sp^3, *геометрическая форма тетраэдрическая. Электронная конфигурация для d–подуровня в слабом поле лиганда* $e^4t^6_2$.

Комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$ *имеет тип гибридизации центрального атома sp, геометрическая форма комплекса –линейная, в образовании двух связей по донорно-акцепторному механизму принимают участие 5s- и 5p- орбитали центрального атома и электронные пары от двух молекул аммиака.*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Часть 3. Свойства комплексных соединений
3.1. Равновесия в растворах комплексных соединений

1. Электропроводность 0,05М раствора комплекса $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$ приблизительно за час увеличивается с 191 до 347 $Ом^{-1}$. Как это можно объяснить? Составьте уравнение протекания реакций.

Решение:

Первая стадия диссоциации комплексного соединения как сильного электролита описывается уравнением:

$$[Co(NH_3)_4Br_2]Br = [Co(NH_3)_4Br_2]^+ + Br^-$$

Вторичная диссоциация комплексного иона приводит к увеличению заряженных частиц в растворе, что и вызывает увеличение электропроводности в соответствии с суммарной схемой диссоциации:

$$[Co(NH_3)_4Br_2]^+ = Co^{3+} + 4NH_3 + 2Br^-$$

2. Каждое из веществ $Co(NH_3)_6Cl_3$, $Cr(NH_3)_4Cl_3$, $Pt(NH_3)_6Cl_4$, K_2PtCl_6 растворяют в воде, получая 0,001М раствор. Расположите указанные вещества в последовательности уменьшения электропроводности их растворов. Запишите по иному формулы каждого соединения, пользуясь квадратными скобками для выделения комплексного иона, присутствующего в растворе.

Решение:

Используя знания о диссоциации комплексных соединений, типах электролитов и возможности использования величин электропроводности для установления координационных формул веществ, можно предложить следующее:

$$[Pt(NH_3)_6]Cl_4 = [Pt(NH_3)_6]^{4+} + 4Cl^-$$

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 = [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

$$K_2[PtCl_6] = 2K^+ + [PtCl_6]^{2-}$$

$$[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl = [Cr(NH_3)_4Cl_2]^+ + Cl^-$$

Следовательно, электропроводность растворов уменьшается в ряду соединений следуюшим образом:

$$[Pt(NH_3)_6]Cl_4 > [Co(NH_3)_6]Cl_3 > K_2[PtCl_6] > [Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl.$$

3. По $K_{уст}$ комплексов $[Fe(H_2O)_3(SCN)_3]$ ($1{,}70 \cdot 10^3$); $[FeF_6]^{3-}$ ($1{,}26 \cdot 10^{16}$); $[Ag(CN)_2]^-$ ($7{,}08 \cdot 10^{19}$); $[Cu(CN)_2]^-$ ($1{,}00 \cdot 10^{24}$); $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ($7{,}94 \cdot 10^{43}$);

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ ($7{,}94 \cdot 10^{36}$) укажите самый сильный и самый слабый электролит.

Решение:

Самым сильным электролитом является раствор комплексного соединения с наименьшим значением константы устойчивости: **$[Fe(H_2O)_3(SCN)_3]$ ($1{,}70 \cdot 10^{3}$)**; *самым слабым электролитом является раствор комплексного соединения с наибольшим значением константы устойчивости*: **$[Fe(CN)_6]^{3-}$ ($7{,}94 \cdot 10^{43}$)**.

4. В растворе соли состава $CoCO_3Cl \cdot 4NH_3$ не обнаружены NH_3 и ионы $(CO_3)^{2-}$. Весь хлор, содержащийся в составе этой соли, образует хлорид серебра. Измерение электрической проводимости приводит к заключению, что молекула соли распадается на два иона. Каково координационное строение соли? Определите степень окисления центрального атома и дентатность лиганда – карбонат-иона. Составьте название соединения.

Решение:

По условию задачи во внешней сфере находится один хлорид-ион, все остальное находится во внутренней сфере: $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$. Степень окисления центрального атома кобальта – 3+; координационное число комплексообразователя = 6; карбонат-ион является бидентатным лигандом. **$[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$** *– хлорид карбонатотетраамминокобальта(III).*

5. Из сочетания частиц Co^{3+}, NH_3, $(NO_2)^-$, K^+ составьте 7 координационных формул комплексных соединений. Составьте название каждого соединения.

Решение:

$K_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$ - *пентанитритоамминокобальтат(III) калия*

$K_2[Co(NH_3)_5NO_2]$ - *нитритопентамминокобальтат(III) калия*

$K[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]$ - *динитритотетраамминокобальтат(III) калия*

$[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$ *– нитрит гексаамминокобальта(III)*

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ - *тринитритотриамминокобальт*

$K_3[Co(NO_2)_6]$ - *гексанитритокобальтат(III)калия*

$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ - *тетранитритодиамминокобальт(III) калия*

6. Используя в качестве лигандов частицы $(Br)^-$ и NH_3 составьте формулу:

- шестикоординационного комплекса палладия (IV), водный раствор которого является неэлектролитом, назовите полученное соединение;

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

- координационного соединения хрома (III), водный раствор которого имеет приблизительно такую же электропроводность, как водный раствор бромида калия, назовите полученное соединение;
- октаэдрического комплекса ванадия (III), содержащего 4 молекулы NH_3, назовите полученное соединений.

Решение:

По условию задачи: ион-комплексообразователь Pd^{4+}; водный раствор неэлектролит – комплекс без внешней сферы; из этого следует, что комплекс содержит 4 бромид-иона и 3 молекулы аммиака. Формула соединения – $\mathbf{[Pd(NH_3)_2Br_4]}$ *– тетрабромодиамминопалладий.*

Ион-комплексообразователь Co^{3+}, во внешней сфере один бромид-ион, заряд комплексной частицы = -1. Во внутренней сфере комплексного иона находится 2 бромид-иона и 4 молекулы аммиака: $\mathbf{[Co(NH_3)_4Br_2]Br}$*- бромид дибромотетраамминкобальта(III).*

Ион-комплексообразователь – ванадий(III) V^{3+},во внутренней сфере – 4 молекулы аммиака и 2 бромид-иона, т.к. координационное число = 6; тогда во внешней сфере располагается 2 бромид-ион: $\mathbf{[V(NH_3)_4Br_2]Br}$ *– бромид дибромотетраамминванадия(III).*

7. Оцените возможность самопроизвольного протекания следующих процессов в стандартных условиях:

$CuCO_3 + (NH_3+H_2O) =$

$Ag_3PO_4 + (NH_3+H_2O) =$

$Cr(OH)_3 + NaOH =$

$CoC_2O_4 + (NH_3+H_2O) =$

Решение:

$$\mathbf{CuCO_3 + 4(NH_3+H_2O) = [Cu(NH_3)_4]CO_3 + 4H_2O}$$

Для оценки возможности самопроизвольного протекания реакции необходимо воспользоваться формулой $K_{равн} = K_{уст} \cdot ПР$.

$ПР(CuCO_3) = 2{,}4 \cdot 10^{-10}$; $K_{уст}$ $([Cu(NH_3)_4]^{2-}) = 1{,}07 \cdot 10^{12}$.

$K_{равн} = 1{,}07 \cdot 10^{12}\ 2{,}4 \cdot 10^{-10} = 2{,}57 \cdot 10^{2} > 1$, *реакция протекает самопроизвольно.*

$$\mathbf{Ag_3PO_4 + 6(NH_3+H_2O) = [Ag(NH_3)_2]_3PO_4 + 6H_2O}$$

$ПР(Ag_3PO_4) = 1{,}3 \cdot 10^{-20}$; $K_{уст}$ $([Ag(NH_3)_2]^{+}) = 1{,}74 \cdot 10^{7}$; $K_{равн} = K_{уст} \cdot ПР$.

$K_{равн} = 1{,}3 \cdot 10^{-20} \cdot 1{,}74 \cdot 10^{7} = 2{,}3 \cdot 10\text{-}^{13} < 1$. *В стандартных условиях реакция самопроизвольно не протекает;*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$

ПР($Cr(OH)_3$) = $7{,}4 \cdot 10^{-31}$; $K_{уст}$ ($[Cr(OH)_6]^{3-}$) = 10^{14} $K_{равн} = K_{уст} \cdot ПР$.

$K_{равн} = 10^{14}\ 7{,}4 \cdot 10^{-31} = 7{,}4 \cdot 10^{-17}$. В стандартных условиях самопроизвольно не протекает, но при избытке щелочи, процесс протекает.

$CoC_2O_4 + 6(NH_3+H_2O) = [Co(NH_3)_6](C_2O_4) + 6H_2O$

ПР(CoC_2O_4) = $6{,}3 \cdot 10^{-8}$ $K_{уст} = ([Co(NH_3)_6]^{3+}) = 1{,}99 \cdot 10^{35}$

$K_{равн} = K_{уст} \cdot ПР = 1{,}99 \cdot 10^{35} \cdot 6{,}3 \cdot 10^{-8} = 1{,}25 \cdot 10^{26}$. В стандартных условиях процесс протекает самопроизвольно.

8. Определите, возможны ли реакции замещения лигандов в следующих комплексах:

$[HgBr_4]^{2-} + F^- =$

$[HgBr_4]^{2-} + Cl^- =$

$[HgBr_4]^{2-} + CN^- =$

$[HgBr_4]^{2-} + NH_3 =$

Решение:

Реакция замещения лигандов протекает в сторону продуктов в том случае, если образуется более устойчивое комплексное соединение. Для этого необходимо привести формулы и величины констант устойчивости соответствующих комплексов:

$[HgBr_4]^{2-} + 4F^- = [HgF_4]^{2-} + 4Br^-$

$1{,}00 \cdot 10^{21}$ нет данных

Однако, спектрохимический ряд лигандов дает информацию о силе лигандов, и соответственно, фторид-ион является более сильным лигандом по сравнению с бромид-ионом. Следовательно, константа устойчивости комплекса $[HgF_4]^{2-}$ должна быть больше константы устойчивости $[HgBr_4]^{2-}$; равновесие в растворе должно быть смещено в сторону образования более прочного комплекса- слабого электролита.

$[HgBr_4]^{2-} + 4Cl^- = [HgCl_4]^{2-} + 4Br^-$

$1{,}00 \cdot 10^{21}$ $1{,}66 \cdot 10^{15}$

Равновесие реакции смещено *влево, в сторону образования более слабого электролита.*

$[HgBr_4]^{2-} + 4CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-} + 4Br^-$

$1{,}00 \cdot 10^{21}$ $9{,}33 \cdot 10^{38}$

Равновесие реакции смещено *вправо, в сторону образования более слабого электролита, продукта реакции.*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$[HgBr_4]^{2-} + 4NH_3 = [Hg(NH_3)_4]^{2+} + 4Br^-$

$1{,}00 \cdot 10^{21}$ $1{,}99 \cdot 10^{19}$

Равновесие реакции незначительно смещено *влево, в сторону образования более слабого электролита, исходного комплекса.*

9. Определите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами электролитов, напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде:

$[Ag(NH_3)_2]NO_3 + NaNO_2 =$

$K_2[HgBr_4] + KI =$

$K[Ag(CN)_2] + NH_3 =$

$K_2[HgBr_4] + KCN =$

$K_2[HgI_4] + KBr =$

$K_2[HgI_4] + KCN =$

$[Ag(NH_3)_2]Cl + NiCl_2 =$

$K_2[Cu(CN)_4] + Hg(NO_3)_2 =$

Решение:

$[Ag(NH_3)_2]NO_3 + 2NaNO_2 = Na[Ag(NO_2)_2] + NaNO_3 + 2NH_3$

$K_{уст}([Ag(NH_3)_2]^+) = 1{,}74 \cdot 10^7$; $K_{уст} = ([Ag(NO_2)_2]) = 6{,}76.10^2$

Равновесие в реакциях всегда смещается в сторону образования более слабого электролита; следовательно, влево, в сторону обратной реакции.

$[Ag(NH_3)_2]^+ + NO_3^- + 2Na^+ + 2NO_2^- = Na^+ + [Ag(NO_2)_2]^- + Na^+ + NO_3^- + 2NH_3$

$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2NO_2^- = [Ag(NO_2)_2]^- + 2NH_3$

$K_2[HgBr_4] + 4KI = K_2[HgI_4] + 4KBr$

$K_{уст}([HgBr_4]^{2-}) = 1{,}00 \cdot 10^{21}$ $K_{уст}([HgI_4^{2-}]) = 6{,}76 \cdot 10^{29}$

Равновесие смещено в сторону образования более слабого электролита, вправо, в сторону продуктов реакции.

$K_2[HgBr_4] + 4KI = K_2[HgI_4] + 4KBr$

$2K^+ + [HgBr_4^{2-}] + 4K^+ + 4I^- = 2K^+ + [HgI_4]^{2-} + 4K^+ + 4Br^-$

$[HgBr_4^{2-}] + 4I^- = [HgI_4]^{2-} + 4Br^-$

$K[Ag(CN)_2] + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]CN + KCN$

$K_{уст}([Ag(CN)_2]-) = 7{,}08 \cdot 10^{19}$; $K_{уст}([Ag(NH_3)_2]^+) = 1{,}74 \cdot 10^7$;

Равновесие смещено в сторону обратной реакции, в сторону образования более устойчивого комплексного соединения.

$K_2[HgBr_4] + 4KCN = K_2[Hg(CN)_4] + 4KBr$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$K_{уст}([HgBr_4]^{2-}) = 1{,}00 \cdot 10^{21}$ $K_{уст}([Hg(CN)_4]^{2-}) = 9{,}33 \cdot 10^{38}$

Равновесие смещено в сторону продуктов реакции, образования более прочного цианидного комплекса.

$K_2[HgBr_4] + 4KCN = K_2[Hg(CN)_4] + 4KBr$

$2K^+ + [HgBr_4]^{2-} + 4K+ + 4CN^- = 2K^+ + [Hg(CN)_4]^{2-} + 4K^+ + 4Br^-$

$[HgBr_4]^{2-} + 4CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-} + 4Br^-$

$K_2[HgI_4] + 4KBr$ $= K_2[HgBr_4] + 4KI$

$K_{уст}([HgI_4]^{2-}) = 6{,}76 \cdot 10^{29}$; $K_{уст}([HgBr_4]^{2-}) = 1{,}00 \cdot 10^{21}$

Равновесие смещено влево, в сторону обратной реакции – образования более прочного соединения.

$K_2[HgI_4] + 4KCN$ $= K_2[Hg(CN)_4] + 4KI$

$K_{уст}([HgI_4]^{2-}) = 6{,}76 \cdot 10^{29}$; $K_{уст}([Hg(CN)_4]^{2-}) = 9{,}33 \cdot 10^{38}$

Равновесие смещено в сторону образования более прочного комплексного соединения - цианидного комплекса.

$K_2[HgI_4] + 4KCN = K_2[Hg(CN)_4] + 4KI$

$2K^+ + [HgI_4]^{2-} + 4K^+ + 4CN^- = 2K^+ + [Hg(CN)_4]^{2-} + 4K^+ + 4I^-$

$[HgI_4]^{2-} + 4CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-} + 4I^-$

$3[Ag(NH_3)_2]Cl + NiCl_2$ $= [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 3AgCl$

$K_{уст}([Ag(NH_3)_2]^+) = 1{,}74 \cdot 10^7$; $K_{уст}([Ni(NH_3)_6]^{2+}) = 1{,}02 \cdot 10^8$

Система находится в равновесии, т.к. комплексы приблизительно одинаковые по устойчивости.

$K_2[Cu(CN)_4] + Hg(NO_3)_2$ $= K_2[Hg(CN)_4] + Cu(NO_3)_2$

$K_{уст}([Cu(CN)_4]^{2-})$ = нет данных $K_{уст}([Hg(CN)_4]^{2-}) = 9{,}33 \cdot 10^{38}$

Комплекс $K_2[Cu(CN)_4]$ образован катионом Cu^{2+}, элементом IV периода, в образовании связей принимают участие 4s- и 4p- орбитали. Комплекс $K_2[Hg(CN)_4]$ образован катионом Hg^{2++}, элементом VI периода, в образовании связей принимают участие 6s- и 6p- орбитали, более удаленные от ядра, поэтому прочность химической связи меньше, чем в цианидном комплексе меди, соответственно константа устойчивости меньше, чем константа устойчивости цианидного комплекса меди. Поэтому равновесие смещено в сторону исходного комплекса.

10. Составьте уравнение реакции в молекулярном и ионном виде:

а) $Al + NaOH + H_2O =$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

б) $PdCl_2 + NaOH_{(изб.)}$ =
в) $Na[Al(OH)_4] + CO_2$ =
г) $Na_2[Zn(OH)_4] + H_2SO_{4(изб.)}$ =
д) $[Zn(NH_3)_4](OH)_2 + HCl_{(изб.)}$ =
е) $Na_2[Pd(OH)_4] + HNO_{3\ (изб.)}$ =
ж) $[Cd(NH_3)_4]Cl_2 + KCN$ =
з) $AlPO_4 + NaOH$ =
и) $[Co(H_2O)_6]Cl_2 + KSCN$ =
к) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + AgNO_3$ =
л) $[Co(NH_3)_6]Cl_3 + K_3[Cr(CN)_6]$ =
м) $PtCl_2 + en$ =
н) $K_3[RhCl_6] + K_2C_2O_4$ =

Решение:

$$\mathbf{2Al + 2NaOH + 6H_2O} = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$
$$2Al + 2Na^+ + 2OH^- + 6H_2O = 2Na^+ + 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2$$
$$2Al + 2OH^- + 6H_2O = 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2$$

$$\mathbf{PdCl_2 + 4NaOH_{(изб.)}} = Na_2[Pd(OH)_4] + 2NaCl$$
$$Pd^{2+} + 2Cl^- + 4Na^+ + 4OH^- = 2Na^+ + [Pd(OH)_4]^{2-} + 2Na^+ + 2Cl^-$$
$$Pd^{2+} + 4OH^- = [Pd(OH)_4]^{2-}$$

$$\mathbf{Na[Al(OH)_4] + CO_2} = NaHCO_3 + Al(OH)_3$$
$$Na^+ + [Al(OH)_4]^- + CO_2 = Na^+ + HCO_3^- + Al(OH)_3$$
$$[Al(OH)_4]^- + CO_2 = HCO_3^- + Al(OH)_3$$

$$\mathbf{Na_2[Zn(OH)_4] + 2H_2SO_{4(изб.)}} = Na_2SO_4 + ZnSO_4 + 4H_2O$$
$$2Na^+ + [Zn(OH)_4]^{2-} + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2Na^+ + 2SO_4^{2-} + Zn^{2+} + 4H_2O$$
$$[Zn(OH)_4]^{2-} + 4H^+ = Zn^{2+} + 4H_2O$$

$$\mathbf{[Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 6HCl_{(изб.)}} = ZnCl_2 + 4NH_4Cl + 2H_2O$$
$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 6H^+ + 6Cl^- = Zn^{2+} + 6Cl^- + 4NH_4^+ + 2H_2O$$
$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 6H^+ = Zn^{2+} + 4NH_4^+ + 2H_2O$$

$$\mathbf{Na_2[Pd(OH)_4] + 4HNO_{3\ (изб.)}} = 2NaNO_3 + Pd(NO_3)_2 + 4H_2O$$
$$2Na^+ + [Pd(OH)_4]^{2-} + 4H^+ + 4NO_3^- = 2Na^+ + 4NO_3^- + Pd^{2+} + 4H_2O$$
$$[Pd(OH)_4]^{2-} + 4H^+ = Pd^{2+} + 4H_2O$$

$$\mathbf{[Cd(NH_3)_4]Cl_2 + 4KCN} = 2KCl + K_2[Cd(CN)_4] + 4NH_3$$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^- + 4K^+ + 4CN^- = 2K^+ + 2Cl^- + 2K^+ + [Cd(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- = [Cd(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$

$\mathbf{AlPO_4 + 4NaOH} = Na_3PO_4 + Na[Al(OH)_4]$
$4Na^+ + 4Na^+ + 4OH^- = 3Na^+ + PO_4^{3-} + Na^+ + [Al(OH)_4]^-$
$AlPO_4 + 4OH^- = PO_4^{3-} + [Al(OH)_4]^-$

$\mathbf{[Co(H_2O)_6]Cl_2 + 6KSCN} = K_4[Co(SCN)_6] + 6H_2O + 2KCl$
$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^- + 6K^+ + 6SCN^- = 4K^+ + [Co(SCN)_6]^{4-} + 6H_2O + 2K^+ + 2Cl^-$
$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 6SCN^- = [Co(SCN)_6]^{4-} + 6H_2O$

$\mathbf{[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 2AgNO_3} = 2AgCl + [Co(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + 2Cl^- + 2Ag^+ + 2NO_3^- = 2AgCl + [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + 2NO_3^-$
$Cl^- + Ag^+ = AgCl$

$\mathbf{[Co(NH_3)_6]Cl_3 + K_3[Cr(CN)_6] = [Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6] + 3KCl}$

$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^- + 3K^+ + [Cr(CN)_6]^{3-} = [Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6] + 3K^+ + 3Cl^-$

Данные о растворимости соединения с комплексным катионом и анионом отсутствуют, поэтому возникает затруднение при написании краткого ионного уравнения

$\mathbf{PtCl_2 + 2(en)} = [Pt(en)_2Cl_2]$
$Pt^{2+} + 2Cl^- + 2(en) = [Pt(en)_2Cl_2]$

$\mathbf{K_3[RhCl_6] + 3K_2C_2O_4} = K_3[Rh(C_2O_4)_3] + 6KCl$

$3K^+ + [RhCl_6]^{3-} + 6K^+ + 3(C_2O_4)^{2-} = 3K^+ + [Rh(C_2O_4)_3]^{3-} + 6K^+ + 6Cl^-$
$[RhCl_6]^{3-} + 3(C_2O_4)^{2-} = [Rh(C_2O_4)_3]^{3-} + 6Cl^-$

11. Составьте уравнение и рассчитайте $K_{равн}$ реакции:
а) $AgCl + Na_2S_2O_3 =$
б) $[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + Na_2S =$
в) $Na[Ag(CN)_2] + Na_2S =$
г) $AgCl + (NH_3\ H_2O) =$
д) $CuI + Na_2S_2O_3 =$
е) $Cu(OH)_2 + (NH_3\ H_2O) =$
ж) $AgBr + Na_2S_2O_3 =$
з) $K[Au(CN)_2] + H_2S + HCl =$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Решение:

$AgCl + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$

$K_{равн} = K_{уст} \cdot ПР$. $K_{уст}([Ag(S_2O_3)_2]^{3-}) = 2,88 \cdot 10^{13}$. $ПР(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

$K_{равн} = 2,88 \cdot 10^{13}\ 1,78 \cdot 10^{-10} = 1,62 \cdot 10^{3}$ $K_{равн}$ *больше 1. Равновесие смещено в сторону прямой реакции.*

$2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S = Ag_2S + 4NaCN$

$K_{равн} = \frac{1}{ПР \cdot K_{уст}}$ $K_{уст}([Ag(CN)_2]-) = 7,08 \cdot 10^{19}$ $ПР(Ag_2S) = 2 \cdot 10^{-50}$

$K_{равн} >> 1$. *Равновесие смещено в сторону прямой реакции.*

$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + Na_2S = CuS + 2NaCl + 4NH_3$

$K_{уст}([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 1,07 \cdot 10^{12}$; $ПР(CuS) = 6,3 \cdot 10^{-36}$; $K_{равн} = \frac{1}{ПР \cdot K_{уст}}$

$K_{равн} = 1/\ 1,07 \cdot 10^{12}\ 6,3 \cdot 10^{-36} = 6,74 \cdot 10^{24}$. $K_{равн} >> 1$. *Равновесие смещено в сторону прямой реакции.*

$AgCl + 2(NH_3 H_2O) = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$

$K_{уст}([Ag(NH_3)_2]^{+}) = 1,74 \cdot 10^{7}$; $ПР(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$. $K_{равн} = K_{уст} \cdot ПР = 1,74 \cdot 10^{7}\ 1,78 \cdot 10^{-10} = 10^{-3}$. *Равновесие смещено в сторону обратной реакции, при использовании концентрированного раствора аммиака происхлдит смещение равновесия вправо и растворение осадка с образованием комплексного аммиачного комплекса серебра.*

$AgCl + 2(NH_3 H_2O) = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$

$AgCl + 2(NH_3 H_2O) = [Ag(NH_3)_2]^{+} + Cl^{-} + 2H_2O$

$CuI + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Cu(S_2O_3)_2] + NaI$

$K_{уст}([Cu(S_2O_3)_2]^{3-}) = 1,86 \cdot 10^{12}$; $ПР(CuI) = 1,1 \cdot 10^{-12}$

$K_{равн} = K_{уст} \cdot ПР = 1,86 \cdot 10^{12}\ 1,1 \cdot 10^{-12} = 1,69 > 1$. *Равновесие смещено в сторону прямой реакции.*

$Cu(OH)_2 + 2(NH_3 H_2O) = [Cu(NH_3)_2](OH)_2 + 2H_2O$

$K_{уст}([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 1,07 \cdot 10^{12}$ $ПР(Cu(OH)_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$

$K_{равн} = K_{уст} \cdot ПР = 1,07 \cdot 10^{12}\ 2,2 \cdot 10^{-20} = 2,35 \cdot 10^{-8}$. *Равновесие смещено в сторону обратной реакции. Растворение осадка происходит при избытке аммиака.*

$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$

$K_{равн} = K_{уст} \cdot ПР$. $K_{уст}([Ag(S_2O_3)_2]^{3-}) = 2,88 \cdot 10^{13}$; $ПР(AgBr) = 5,3 \cdot 10^{-13}$;

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$K_{равн}$ =2,88·10^{13} 5,3·10^{-13} = 15,26. Равновесие смещено в сторону прямой реакции, растворение осадка бромида серебра происходит самопроизвольно.

$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$

$AgBr + 4Na^+ + 2(S_2O_3)^{2-} = 4Na^+ + [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$

$AgBr + 2(S_2O_3)^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$

$\mathbf{K[Au(CN)_2] + H_2S} + HCl = Au_2S + KCl + 2HCN$

$K_{равн} = \frac{1}{ПР \cdot K_{уст}}$ $K_{уст}([Au(CN)_2]^-)=2,0\cdot10^{38}$; $ПР(Au_2S)$ = нет данных

Для золота в большей степени характерна степень окисления +3, вероятно именно этим и объясняется отсутствие величины ПР Au_2S.

12. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций полного замещения лигандов в водном растворе:

а) $[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_3 + Na_2C_2O_4 =$

б) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl + en =$

в) $[Ni(H_2O)_6]SO_4 + NH_3\ H_2O =$

г) $[K(H_2O)_6][Cr(H_2O)_6](SO_4)_2 + NaOH =$

д) $[Cd(en)_2]Cl_2 + NaOH =$

е) $(NH_4)_2[PtBr_4] + KOH =$

ж) $K_2[PtCl_4] + N_2H_4 =$

з) $[Ni(en)_2]SO_4 + KCN =$

Решение:

$\mathbf{[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_3 + 3Na_2C_2O_4} = Na_3[Fe(C_2O_4)_3] + 3NaClO_4 + 6H_2O$

$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3(ClO_4)^- + 6Na^+ + 3(C_2O_4)^{2-} = 3Na^+ + [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + 3Na^+ + 3(ClO_4)^- + 6H_2O$

$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3(C_2O_4)^{2-} = [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + 6H_2O$

$\mathbf{[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl + 3(en)} = [Co(en)_3]Cl_3 + 4NH_3$

$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+ + Cl^- + 3(en) = [Co(en)_3]^{3+} + 3Cl^- + 4NH_3$

$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+ + 3(en) = [Co(en)_3]^{3+} + 2Cl^- + 4NH_3$

$\mathbf{[Ni(H_2O)_6]SO_4 + 8(NH_3 + H_2O)} = [Ni(NH_3)_6](OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$

$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + (SO_4)^{2-} + 8(NH_3 + H_2O) = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2(OH)^- + 2(NH_4)^+ + (SO_4)^{2-} + 6H_2O$

$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 8(NH_3 + H_2O) = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2(OH)^- + 2(NH_4)^+ + 6H_2O$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$2[K(H_2O)_6][Cr(H_2O)_6](SO_4)_2 + 14NaOH = 2Na_3[Cr(OH)_6] + 4Na_2SO_4 + 2KOH + 24H_2O$

$2[K(H_2O)_6]^+ + 2[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 4(SO_4)^{2-} + 14Na^+ + 14OH^- = 6Na^+ + 2[Cr(OH)_6]^{3-} + 8Na^+ + 4(SO_4)^{2-} + 2K^+ + 2OH^- + 24H_2O$

$2[K(H_2O)_6]^+ + 2[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 14OH^- = 2[Cr(OH)_6]^{3-} + 2K^+ + 2OH^- + 24H_2O$

$[Cd(en)_2]Cl_2 + 4NaOH = Na_2[Cd(OH)_4] + 2en + 2NaCl$

$[Cd(en)_2]^{2+} + 2Cl^- + 4Na^+ + 4OH^- = 2Na^- + [Cd(OH)_4]^{2-} + 2en + 2Na^+ + 2Cl^-$

$[Cd(en)_2]^{2+} + 4OH^- = [Cd(OH)_4]^{2-} + 2en$

$(NH_4)_2[PtBr_4] + 6KOH = K_2[Pt(OH)_4] + 2NH_3 + 2H_2O + 4KBr$

$2(NH_4)^+ + [PtBr_4]^{2-} + 6K^+ + 6OH^- = 2K^+ + [Pt(OH)_4]^{2-} + 2NH_3 + 2H_2O + 4K^+ + 4Br^-$

$2(NH_4)^+ + [PtBr_4]^{2-} + 6OH^- = [Pt(OH)_4]^{2-} + 2NH_3 + 2H_2O + 4Br^-$

$K_2[PtCl_4] + 2N_2H_4 = [Pt(N_2H_4)_2]Cl_2 + 2KCl$

$2K^+ + [PtCl_4]^{2-} + 2N_2H_4 = [Pt(N_2H_4)_2]^{2+} + 2Cl^- + 2K+ + 2Cl^-$

$[PtCl_4]^{2-} + 2N_2H_4 = [Pt(N_2H_4)_2]^{2+} + 4Cl^-$

$[Ni(en)_2]SO_4 + 4KCN = K_2[Ni(CN)_4] + 2en + K_2SO_4$

$[Ni(en)_2]^{2+} + (SO_4)^{2-} + 4K^+ + 4CN^- = 2K^+ + [Ni(CN)_4]^{2-} + 2en + 2K^+ + (SO_4)^{2-}$

$[Ni(en)_2]^{2+} + 4CN^- = [Ni(CN)_4]^{2-} + 2en$

13. Какие соли могут совместно находиться в растворе, не реагируя друг с другом?

а) $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$
б) $K_4[Fe(CN)_6]$ и $Fe_2(SO_4)_3$
в) $K_4[Fe(CN)_6]$ и $FeSO_4$
г) $K_3[Fe(CN)_6]$ и $Fe_2(SO_4)_3$
д) $K_3[Fe(CN)_6]$ и $FeSO_4$

Решение.

$K_4[Fe(CN)_6]$ и ***$K_3[Fe(CN)_6]$*** *могут совместно находиться в растворе, т.к. они не взаимодействуют между собой.*

$K_4[Fe(CN)_6]$ и ***$Fe_2(SO_4)_3$*** *не могут находиться совместно в растворе т.к. происходит химическая реакция ионного обмена с участием ионов внешней сферы комплексного соединения, краткое ионное уравнении имеет вид:* $[Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{3+} + K^+ = KFe[Fe(CN)_6]$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

K_4 [Fe(CN)$_6$] и ***$FeSO_4$*** *могут совместно находиться в растворе, т.к. они не взаимодействуют между собой по реакции ионного обмена, а также не взаимодействуют по типу окислительно-восстановительной реакции, поскольку оба вещества проявляют восстановительные свойства*

K_3 [Fe(CN)$_6$] и ***$Fe_2(SO_4)_3$*** *могут совместно находиться в растворе, т.к. они не взаимодействуют между собой по типу реакции ионного обмена, а также не вступают в реакцию окислительно-восстановительного типа.*

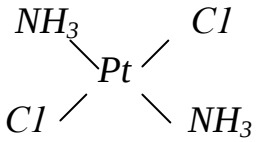
K_3[Fe(CN)$_6$] и ***$FeSO_4$*** *не могут находиться совместно в растворе т.к. происходит химическая реакция ионного обмена с участием ионов внешней сферы комплексного соединения; краткое ионное уравнение имеет вид:*
$[Fe(CN)_6]^{3-} + Fe^{2+} + K^+ = KFe[Fe(CN)_6]$

14. Основываясь на ряде трансвлияния лигандов, напишите уравнения реакций: взаимодействия
а) изомеров $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ с тиомочевинной $CS(NH_2)_2$;
б) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ с избытком хлороводородной кислоты. Назовите полученные вещества.

Решение:

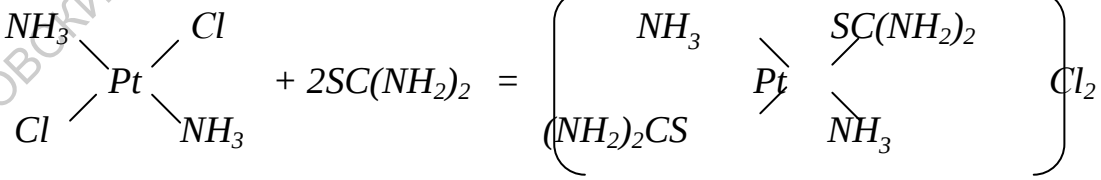
Чтобы написать необходимые уравнения реакций, нужно расположить лиганды в ряд по транвлиянию: $SC(NH_2)_2 > Cl^- > NH_3$.

а) Составим формулы изомеров $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$:

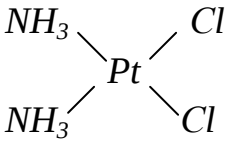


транс-дихлородиамминплатина

Аммиак, как лиганд, обладает наименьшим трансвлиянием, поэтому хлорид-ионы в первую очередь замещаются на более сильный лиганд тиомочевину:

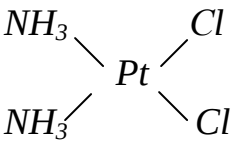


И при этом образуется хлорид транс-амминбис(тиомочевина)платины(II).
Другим изомером $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ *является цис- дихлородиамминплатина*



, которая при взаимодействии с тиомочевинной

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО



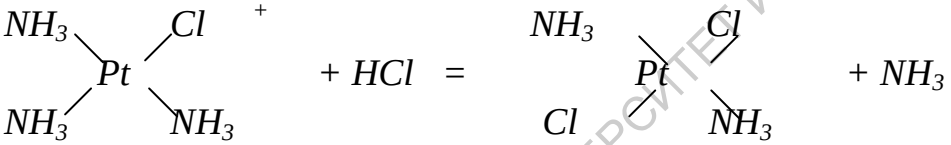
$$+ 4SC(NH_2)_2 = [Pt\{SC(NH_2)_2\}_4]Cl_2 + 2NH_3$$

образует хлорид тетракис(тиомочевина)платины(II). Лиганды хлорид-ион и аммиак находятся в транс-положении к друг к другу и реакционноспособны из-за высокого транс-влияния тиомочевины.

б) в комплексном соединении хлорида тетраамминплатины(II) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}Cl_2^-$ *все лиганды равноценны, и поэтому при взаимодействии с избытком хлороводородной кислоты происходит замещение одного из лигандов - молекулы аммиака на хлорид-ион:*

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+}Cl_2^- + HCl = [Pt(NH_3)_3Cl]^+Cl^- + NH_4Cl$$

При этом образуется хлорид хлоротриамминплатины((II), в котором хлорид-ион находится в транс-положении к аммиаку; хлорид-ион обладает большим транс-влиянием чем аммиак, поэтому аммиак подвергается замещению на хлорид-ион, что приводит к образованию транс-диамминдихлороплатина:



3.2. Окислительно-восстановительные реакции с участием комплексных соединений

1. Составьте уравнение и рассчитайте ЭДС реакции. Возможно ли их протекание в стандартных условиях?

$K_4[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + H_2SO_4 =$

$K_3[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + KOH =$

$K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 =$

$K_3[Fe(CN)_6] + K_2S =$

$K_3[Fe(CN)_6] + KI =$

$[Co(NH_3)_6]Cl_2 + H_2O_2 =$

$[Co(NH_3)_6]Cl_3 + H_2O_2 =$

$Au + KCN + O_2 + H_2O =$

$Au + HNO_3 + HCl =$

$Au + Cl_2 + HCl =$

$Cu + HCl + KClO_3 =$

Решение:

$$\mathbf{2K_4[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + H_2SO_4} = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2H_2O + K_2SO_4$$

$[Fe(CN)_6]^{3-} + \bar{e} = [Fe(CN)_6]^{4-}$ *восстановитель* $E^0 = +0,356B$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$ *окислитель* $E^0 = +1,778В$

ЭДС реакции = 1,778 – 0,356 = 1,422В >0, протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

$\mathbf{2K_3[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + 2KOH} = 2K_4[Fe(CN)_6] + O_2 + 2H_2O$

$[Fe(CN)_6]^{3-} + \bar{e} = [Fe(CN)_6]^{4-}$ *окислитель* $E^0 = +0,356В$

Среда раствора щелочная, H_2O_2 *проявляет восстановительные свойства в щелочной среде;* $H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+$ $E^0 = 0,68В$. *ЭДС реакции = 0,356 – 0,68 = - 0,32 <0, в прямом направлении реакция самопроизвольно не протекает.*

$\mathbf{K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2} = 2KCl + K_3[Fe(CN)_6]$

$[Fe(CN)_6]^{3-} + \bar{e} = [Fe(CN)_6]^{4-}$ *восстановитель* $E^0 = +0,356В$

$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$ *окислитель* $E^0 = + 1,359В$

ЭДС реакции = 1,359 – 0,356 = 1,003 >0, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

$\mathbf{2K_3[Fe(CN)_6] + K_2S} = S + 2K_4[Fe(CN)_6]$

$[Fe(CN)_6]^{3-} + \bar{e} = [Fe(CN)_6]^{4-}$ $E^0 = +0,356В$

$S^0 + 2e = 2S^{2-}$ $E^0 = - 0,46В$

ЭДС = 0,356 – (-0,46) = 0,816В >0, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

$\mathbf{2K_3[Fe(CN)_6] + 2KI} = I_2 + 2K_4[Fe(CN)_6]$

$[Fe(CN)_6]^{3-} + \bar{e} = [Fe(CN)_6]^{4-}$ $E^0 = +0,356В$

$I_2 + 2e = 2I^-$ $E^0 = + 0,536В$

ЭДС = 0,356 - 0,536 = - 0,18В<0, реакция самопроизвольно не протекает.

$\mathbf{2[Co(NH_3)_6]Cl_2 + H_2O_2 + 2HCl} + = 2[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$

$[Co(NH_3)_6]^{3+} + \bar{e} = [Co(NH_3)_6]^{2+}$ $E^0 = + 0,1В$

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$ *окислитель* $E^0 = +1,778В$

ЭДС = 1,778 – 0,1 = 1,678В >0, реакция протекает самопроизвольно.

$\mathbf{2[Co(NH_3)_6]Cl_3 + H_2O_2} = 2[Co(NH_3)_6]Cl_2 + O_2 + 2HCl$

$[Co(NH_3)_6]^{3+} + \bar{e} = [Co(NH_3)_6]^{2+}$ $E^0 = + 0,1В$

$H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+$ *восстановитель* $E^0 = + 0,68В$

ЭДС<0, реакция самопроизвольно не протекает.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O = 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$

$[Au(CN)_2]^- + \bar{e} = Au + 2CN^-$ $E^0 = -0,60B$

$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ $E^0 = +0,401B$

ЭДС = 0,401 – (-0,60) = 1,001В *>0, реакция протекает самопроизвольно.*

$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$

$AuCl_4^- + 3\bar{e} = Au + 4Cl^-$ $E^0 =+ 1,0B$

$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$ $E^0 =+0,957B$

ЭДС = 0,957 – 1,0 = -0,043В<0, смещение равновесия в сторону прямой реакции достигается отходом от стандартных условий, кислоты ***концентрированные****.*

$Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2H[AuCl_4]$

$AuCl_4^- + 3\bar{e} = Au + 4Cl^-$ $E^0 =+ 1,0B$

$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$ *окислитель* $E^0 = + 1,359B$

ЭДС = 1,359 -1,0 = 0,359 >0, реакция протекает самопроизвольно.

$6Cu + 12HCl + KClO_3 = 6H[CuCl_2] + KCl + 3H_2O$

$(ClO_3)^- + 3H_2O + 6e = Cl^- + 6OH^-$ $E^0 = 0,6\ 3B$

$[CuCl_2]^- + e = Cu + 2Cl^-$ $E^0 =0,177\ B$

ЭДС = 0,63-0,177 = 0,483*>0, реакция протекает самопроизвольно.*

3. Расставьте коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $Na_3[Co(NO_2)_6] + N_2H_4 \rightarrow [Co(NO_2)_2(N_2H_4)_2] + NaNO_2 + N_2 + HNO_2$;

Решение:

Чтобы расставить коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях, можно воспользоваться написанием уравнения электронного баланса, не учитывая значения стандартных потенциалов для комплексных частиц:

$Co^{3+} + 1e = Co^{2+}$ *окислитель* *4*

$2N^{-2} - 4e = N_2^0$ *восстановитель* *1*

$4Na_3[Co(NO_2)_6] + 9N_2H_4 = 4[Co(NO_2)_2(N_2H_4)_2] + 12NaNO_2 + N_2 + 4HNO_2$;

2) $[Pt(NH_2OH)_4](OH)_2 + 3Br_2 = H_2[PtBr_6] + 2N_2 + 6H_2O$.

$Pt^{2+} - 2e = Pt^{4+}$ *восстановитель*

$4N^{-1} – 8e = 2N_2$ *восстановитель*

$Br_2 + 2e = 2Br^-$ *окислитель*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

4. Стабилизируется ли степень окисления +1 для меди образованием комплексного иона $[CuCl_2]^-$? Ответ подтвердите расчетом констант равновесия реакций диспропорционирования Cu+ в водном растворе и растворе с $[Cl^-]$ = 1 моль/л. Справочные данные, необходимые для расчета: $E^o(Cu^+/Cu)$ = 0,520 В; $E^o(Cu^{2+}/Cu^+)$ = 0,153 В; lg $K_{уст.}$ ($[CuCl_2]^-$) = 5,35.

Решение:

В стандартных условиях может происходить реакция диспропорционирования:

$$2Cu^+ = Cu^{2+} + Cu^0$$

Данный процесс характеризуется:

$E^0(Cu^+/Cu^0) = 0,520В$; $E^0(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,153В$. $lgK_{равн} = n(E^0_{ox} - E^0_{red})/0,059 = 1(0,520 – 0,153)/0,059 = 6,2203$; $K_{равн} = 1,66 \cdot 10^6$.

При введении хлорид-ионов происходит изменение окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$E^0(Cu^+/[CuCl_2]^-) = E^0(Cu^{2+}/Cu^+) – 0,059\ lg\ (1/K_{уст}[CuCl_2]^-) = 0,47В$$

$$E^0([CuCl_2]^-/Cu^0) = E^0(Cu^+/Cu^0) – 0,059\ lgK_{уст}[CuCl_2]^- = 0,20В$$

$lgK_{равн} = n(E^0_{ox} - E^0_{red})/0,059 = (0,20 – 0,47)/0,059 = - 4,5763$

$K_{равн} = 2,65 \cdot 10^{-5}$. *Образование комплексного иона* $[CuCl_2]^-$ *стабилизирует степень окисления меди +1: процесс диспропорционирования практически не идет,* $K_{равн} = 2,65 \cdot 10^{-5} < 1$. *Равновесие смещено в сторону обратной реакции.*

5. Даны следующие справочные данные:

$E^o(Au^+/Au)$ = 1,69 В; $E^o(Ag^+/Ag)$ = 0,80 В;

E^o ($[Au(CN)_2]^-/Au$) = - 0,60 В; E^o ($[Ag(CN)_2]^-/Ag$) = - 0,29 В.

Константы равновесия каких реакций можно рассчитать из этих данных? Рассчитайте константы равновесия этих реакций.

Решение:

Для реакции комплексообразования: $Au^+ + 2CN^- = [Au(CN)_2]^-$

уравнение Нернста имеет вид:

$$E^0([ЭL_2]^-/Э^0) = E^0(Э^+/Э^0) – (0,059/n)\ lgK_{уст}[ЭL_2]^-$$

$$lgK_{уст} = n(E^0_{ox} - E^0_{red})/0,059 = 1(1,69 + 0,60)/0,059 = 38,81$$

$$\mathbf{K_{уст}\ ([Au(CN)_2]^-) = 6,51 \cdot 10^{38}}$$

Для реакции комплексообразования: $Ag^+ + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^-$

уравнение Нернста имеет вид:

$$E^0([ЭL_2]^-/Э^0) = E^0(Э^+/Э^0) – (0,059/n)\ lgK_{уст}[ЭL_2]^-$$

$$lgK_{уст} = n(E^0_{ox} - E^0_{red})/0,059 = (0,80 + 0,29)/0,059 = 18,47$$

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

$K_{уст}$ ***([Ag(CN)$_2$]$^-$) = 2,98·10^{18}***

6. Используя приведенные значения стандартных потенциалов $E^o(Hg^{2+}/Hg)$ = 0,85 В; $E^o([Hg(CN)_4]^{2-}/Hg)$ = - 0,37 В; $E^o([HgCl_4]^{2-}/Hg)$ = 0,38 В; определите константы устойчивости комплексных ионов в растворе. Равновесие каких реакций они характеризуют?

Решение:

При комплексообразовании уравнение Нернста имеет вид:

$$E^0([HgX_4]^{2-})/Hg^0) = E^o(Hg^{2+}/Hg) - (0,059/n)\ lgK_{уст}([HgX_4]^{2-})$$

Для реакции: $Hg^{2+} + 4CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-}$

$lgK_{уст} = n(E^0_{ox} - E^0_{red})/0,059 = 2(0,85 + 0,37)/0,059 = 41,36$

$K_{уст} = 2,29 \cdot 10^{41}$

Для реакции: $Hg^{2+} + 4Cl^- = [HgCl_4]^{2-}$

$lgK_{уст} = n(E^0_{ox} - E^0_{red})/0,059 = 2(0,85-0,38)/0,059 = 15,93$

$K_{уст} = 8,55 \cdot 10^{15}$.

Полученные величины констант устойчивости $K_{уст}([Hg(CN)_4]^{2-}) = 2,29 \cdot 10^{41}$ *и* $K_{уст}([HgCl_4]^{2-}) = 8,55 \cdot 10^{15}$ *характеризуют равновесия реакций комплексообразования с участием центрального иона-комплексообразователя и лигандов.*

7. Используя следующие данные:

$E^o(Fe^{3+} / Fe^{2+})$ = 0,771 В; $E^o([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-})$ = 0,360 В

а) оцените относительную устойчивость комплексных ионов по отношению констант устойчивости

в) объясните изменение константы устойчивости при переходе от комплекса железа (III) к комплексу железа (II).

Решение:

Процесс комплексообразования вызывает уменьшение стандартного потенциала металла комплексообразователя в соответствии с уравнением Нернста. $K_{уст.}[Fe(CN)_6]^{3-} = 7,94 \cdot 10^{43}$; $K_{уст.}[Fe(CN)_6]^{4-} = 7,94 \cdot 10^{36}$. *Изменение константы устойчивости при переходе от комплекса железа (III) к комплексу железа (II) связано с электронной конфигурацией металла комплексообразователя:*

$Fe^{+2}...3d^6 4s^0$ *- менее устойчивая электронная конфигурация.*

$Fe^{+3}...3d^5 4s^0$ *- устойчивая электронная конфигурация; наполовину заполненный 3d-подуровень. Чем выше степень окисления атома-комплексообразователя, тем больше параметр расщепления и прочнее связь*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

с металлом-комплексообразователем в соответствии с ТКП и больше константа устойчивости (термодинамическая устойчивость).

Для цианидного комплекса железа (+3) возможно слабое проявление эффекта Яна-Теллера, которое приводит к искажению октаэдра. Видимо именно этим объясняется меньшая кинетическая устойчивость комплекса железа (+3).

8. Чем объясняется различие в стандартных электродных потенциалах:

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + \bar{e} \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} \quad E^o = +1{,}84\ В$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + \bar{e} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} \quad E^o = +0{,}10\ В$$

Какое валентное состояние кобальта более устойчиво и как влияют лиганды на устойчивость кобальта в том или ином валентном состоянии? Какой из ионов более сильный окислитель?

Решение:

Различие в стандартных потенциалах комплексных частиц обусловлено различной природой лиганда. Процесс комплексообразования увеличивает восстановительные свойства соединения. И чем сильнее лиганд, принимающий участие в образовании комплекса, тем в большей степени происходит уменьшение стандартного потенциала. $\mathbf{[Co(NH_3)_6]^{2+}}$ *является наиболее сильным восстановителем, а* $\mathbf{[Co(H_2O)_6]^{3+}}$ *наиболее сильным окислителем. Валентное состояние кобальта* Co^{2+} *более устойчиво.*

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Заключение

Многие задачи, предложенные Вам для самоконтроля степени усвоения изучаемого материала, могут показаться на первом этапе изучения химии элементов, образующих разнообразные комплексные соединения, достаточно сложными. Надеемся, что проработав данное пособие, Вы получите знания, которые окажутся полезными при изучении на втором курсе дисциплины «Общая и неорганическая химия», раздела «Металлы и их соединения». Особенно этот материал окажется полезным при изучении свойств d-металлов и их соединений. Многие из предложенных заданий Вы можете использовать при выполнении лабораторных работ. Данный материал является основой дисциплин, изучаемых на старших курсах, например «Аналитическая химия».

Желаем успеха!

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Литература

1. Неорганическая химия. В 2-х т. Т.1./Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. М.:Мир, 2009.- 679с.
2. Неорганическая химия. В 2-х т. Т.2./Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О. Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. - М.:Мир, 2009.- 486 с.
3. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах/Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе – 2 изд., перераб. и доп. –М.:Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007.-537 с.
4. Неорганическая химия / Д. Шрайвер, П. Эткинс. пер.с англ. А.И. Жирова. – М.: Мир, 2009.
5. Решебник к учебнику «Неорганическая химия» Д. Шрайвера, П. Эткинса./Пер.с англ. А.И. Жирова. М.: Мир, 2009.- 271 с.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.- 696 с.
7. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985.- 455 с.
8. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987.- 288 с.
9. Берсукер И.Г. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия,1986.- 288 с.
10. Браун Т., Лемей Г. Химия в центре наук. М.: Мир.Т.2.1983.- 570 с.
11. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов.- 3-е изд., перераб. и доп.- М.:Высш. шк., 1998. – 743 с.
12. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями/ Ю.М. Коренев, А.Н. Григорьев, Н.Н. Желиговская, К.М.Дунаева. – М.: Мир, 2004. – 368 с.
13. Неорганическая химия; учеб. Для вузов / Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин. - 3-е изд., испр. – М. : Дрофа, 2005. – 591 с.
14. Бондаренко Е.Н. Технологии и методы обучения студентов в зарубежном педагогическом вузе// Высшее образование в России.2009. № 6.- 132-138 с.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО