

растворов солей Zn (II) и Ag (I) к действию щелочи. Дайте объяснение.

?

11. а) Опишите образование и строение иодиного комплекса ртути (II), если координационное число ее равно 4. Приведите название комплекса.

б) Какой реакцией можно воспользоваться для получения указанного комплекса?

Опыт 4. Образование тетрагидрогидриграт (II)-комплекса.
К раствору $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ по каплям прибавьте концентрированный раствор KI. Объясните наблюдаемое. Проверьте, образуется ли осадок при действии на полученный раствор щелочи. Для сравнения проверьте взаимодействие $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ со щелочью. Дайте объяснения.

?

12. Напишите уравнение реакции получения и опишите строение иона $[\text{AgCl}_2]^-$. Приведите его название.

Опыт 5. Образование дихлороargentат (I)-комплекса. Исходя из растворов нитрата серебра и хлорида натрия, получите по обменной реакции хлорид серебра. На осадок действуйте насыщенным раствором хлорида натрия. Объясните наблюдаемое.

Сравните отношение полученного раствора и раствора нитрата серебра к щелочи.

§ 3. Описание комплексов с позиций теории кристаллического поля (КТ)

Важнейшие понятия. Теория кристаллического поля. Расщепление d -уровня в поле лигандов. Параметр расщепления. Низкоспиновые и высокоспиновые комплексы. Лиганды сильного и слабого поля. Парамагнитные и диамагнитные комплексы. Спектрохимический ряд лигандов.

!

Следует уметь. 1. Объяснять расщепление энергетического d -уровня в поле лигандов. 2. Составлять энергетическую диаграмму расщепления d -уровня в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов. 3. Распределять электроны иона комплекссообразователя по орбиталям в случае высокоспинового и низкоспинового комплексов. 4. Распределять важнейшие лиганды в спектрохимический ряд. 5. Анализировать влияние на значение параметра расщепления заряда иона комплекссообразователя и природы лиганда.

?

13. Сформулируйте основные положения теории кристаллического поля.

а) Покажите, почему и как снимается вырождение d -уровня в октаэдрическом поле лигандов.

б) Постройте диаграмму энергетических уровней и покажите, как заселены d -орбитали иона-комплекссообразователя в следующих случаях: d^4 , октаэдрическое поле, низкоспиновый комплекс; d^7 , октаэдрическое поле, высокоспиновый комплекс.

14. Покажите, почему и как расщепляется энергетический d -уровень в тетраэдрическом поле лигандов.

а) Распределите d -электроны по d -орбиталям иона-комплексобразователя в тетраэдрическом поле в случае высокоспинового и низкоспинового комплекса.

15. Приведите энергии расщепления d -уровня никеля (II) для его октаэдрических комплексов: $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{NiF}_6]^{4-}$, $[\text{NiCl}_6]^{4-}$, $[\text{NiBr}_6]^{4-}$ (см. приложение 14).

Расположите лиганды в ряд по мере возрастания способности к расщеплению d -уровня и сопоставьте его со спектрохимическим рядом лигандов.

16. Приведите энергии расщепления d -уровня иона Co^{3+} в комплексах $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (см. приложение 14) и энергию спаривания d -электронов (энергию межэлектронного отталкивания) иона Co^{3+} .

а) Распределите d -электроны по орбиталям иона Co^{3+} , находящегося в октаэдрическом поле ионов F^- и молекул NH_3 .

б) Чем объясняется различие свойств рассматриваемых комплексов? Какие это комплексы — высокоспиновые, пара- или диамагнитные?

17. а) Постройте график и объясните ход изменения в ряду $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ радиуса ионов (см. приложение 7), исходя из характера распределения электронов по верхним и нижним d -орбиталям ионов в октаэдрическом окружении слабого поля.

б) По данным приложения 17 постройте график изменения в ряду $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ энтальпии гидратации. Объясните ход кривой, имея в виду, что при гидратации эти ионы образуют октаэдрические аквакомплексы $\text{Э}(\text{OH}_2)_6^{2+}$.

18. Объясните характер изменения энергии кристаллической решетки дихлоридов в ряду $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ (сплошная кривая на рис. 77).

19. Объясните ход кривой на рис. 78, имея в виду, что рассматриваемые трехзарядные ионы образуют октаэдрические аквакомплексы типа $\text{Э}(\text{OH}_2)_6^{3+}$.

20. В ряду однотипных комплексов $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -элементов энергия

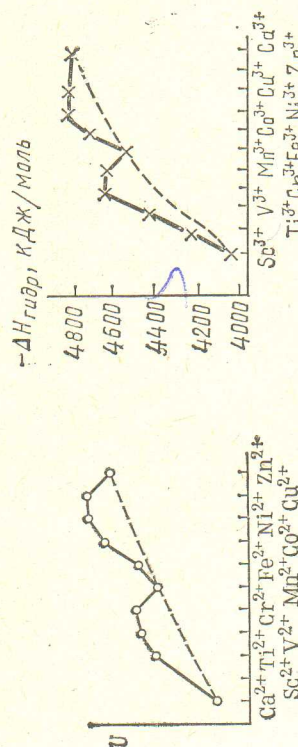


Рис. 77. Изменение энергии кристаллической решетки дихлоридов в ряду $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2$

Рис. 78. Изменение энтальпии гидратации ионов в ряду $\text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$