

ного атома. Почему комплекс  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  можно представить как  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (1,89 мв)? Объясните наблюдаемые отклонения экспериментальных значений от числа спиновых магнитных моментов (см. справочные данные). Для аналогичных комплексов с центральными атомами элементов пятого и шестого периодов экспериментальные значения магнитных моментов значительно ниже (0—3,1 мв). В чем причина этого отличия?

14.44. Комплексное соединение, содержащее  $\text{Co}^{III}$  ( $K_f = 6$ ) состава *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  обрабатывают избытком  $\text{KCN}$  в водном растворе. Образуется продукт состава *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{OH})]\text{Cl}$ . Однако, если избытком  $\text{KCN}$  обрабатывать то же исходное вещество, но содержащее примесь ионов  $\text{Co}^{2+}$ , то получается другой продукт, а именно  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Cl}]$ . Предложите возможное объяснение результатов опыта.

14.45. Известно большое число окрашенных комплексов переходных металлов и лишь небольшое число бесцветных комплексов:

- а)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (оранжевый)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  (светло-зеленый)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  (темно-зеленый)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (сине-фиолетовый)
- б)  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (фиолетовый)  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$  (бесцветный)  $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$  (оранжевый)  $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (бесцветный)
- в)  $[\text{CuCl}_2]^-$  (бесцветный)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  (бесцветный)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  (зеленый)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (темно-синий)
- г)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (светло-розовый)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$  (синий)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{3-}$  (зеленый)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  (бесцветный)

Объясните наличие или отсутствие окраски комплексов в этих рядах. Какова причина окраски анионов  $\text{MnO}_4^-$  (фиолетовый),  $\text{MnO}_4^{2-}$  (зеленый),  $\text{CrO}_4^{2-}$  (желтый) и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (оранжевый)? Почему водные растворы солей железа (III) имеют желто-коричневую окраску, хотя катион  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  бесцветен?

14.46. Проводят следующую серию опытов. Открывают на воздухе склянку с жидким хлоридом титана (IV), наблюдается образование дыма. Часть содержимого склянки выливают в воду, выпадает белый осадок. Другую часть содержимого склянки вводят в хлороводородную кислоту; получается бесцветный раствор, содержащий ионы комплекса. В этот раствор вносят цинк, при этом раствор окрашивается в фиолетовый цвет. К окрашенному раствору медленно приливают раствор щелочи до  $\text{pH} \gg 7$ . Выпавший красный осадок отфильтровывают и переводят в раствор, обрабатывая его концентрированной азотной кислотой, а затем добавляют разбавленный раствор щелочи. Выпадает белый осадок, который высушивают и сплавляют с эквимолярным количеством оксида магния. Таким способом получают синтетический минерал — двойной оксид. Составьте уравнения всех протекающих реакций. Укажите, соединения ка-

ких других элементов проявляют подобные свойства в каждой из описанных реакций. Для обоснования ответа используйте справочную литературу.

14.47. Необходимо осуществить следующие переходы:

- а)  $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^-$  н)  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   
 б)  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$  к)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{HgCl}_4]^{2-}$   
 в)  $[\text{I}(\text{I})_2]^- \rightarrow \text{IO}_3^-$  л)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$   
 г)  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$  м)  $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoO}(\text{OH})$   
 д)  $\text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2$  н)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   
 е)  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(\text{O}_2)^{2-} \rightarrow \text{SO}_2$  о)  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}]^{2+}$   
 ж)  $\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$  п)  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeO}_4^{2-}$   
 з)  $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$  р)  $[\text{PtCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{PtCl}_4]^{2-}$

Используя справочные данные, установите, какие из этих переходов можно провести с помощью окислителей — соединений фтора, хрома, марганца и висмута. Можно ли вообще подогнать один окислитель для осуществления всех переходов? Рассмотрите те возможность проведения обратных переходов с применением восстановителей — водорода, алюминия, цинка, фосфора и их соединений. Укажите условия, требующиеся для проведения всех переходов.

14.48. Проводят следующую серию опытов. Нагревают вольфрам в токе кислорода до полного завершения реакции (постоянство массы продукта реакции). Продукт реакции (ярко-желтый порошок) делят на две части. Одну часть сплавляют с твердым гидроксидом натрия, а затем прокаливают с некоторым количеством натрия в инертной атмосфере. При этом образуется ярко окрашенное вещество с сильным блеском. Вторую часть желтого порошка (от первой реакции) переводят в раствор, обрабатывая раствором щелочи, затем раствор подкисляют до  $\text{pH} 3-4$ . Выпадают белые кристаллы соединения с отношением  $\text{Na}:\text{W}$ , равным 10:12. Эти кристаллы вновь обрабатывают раствором щелочи до перехода их в раствор, к которому затем добавляют гидрофосфат натрия до  $\text{pH} 9-10$ . Выпадает осадок соединения, в котором соотношение  $\text{P}:\text{W}$  равно 1:12.

Составьте уравнения всех протекающих реакций. Приведите подобные примеры из химии других элементов. При ответе используйте справочную литературу.

14.49. Пользуясь учебной и справочной литературой, рассмотрите сходство и различие в физико-химических свойствах следующих групп индивидуальных веществ, а также реактивов и минералов:

- а) сульфаты, хроматы, ферраты щелочноземельных элементов,  
 б) нитраты, ортофосфаты, ортованадаты, хлораты щелочных элементов,  
 в) нитраты рубидия, кадмия (II), висмута (III), марганца (II),