

第 4 章 配位化合物

1. 为什么顺铂的水解产物 $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2$ 能与草酸反应生成 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，而其几何异构体却不能？哪一种异构体有极性，哪一种没有极性？哪一种水溶性较大？

解：双齿配体 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的碳链短，不可能对位配位，所以只可能与顺铂反应。顺铂结构不对称所以有极性，而反式则无极性。顺铂在水中的溶解度大。

2. 将等物质的量黄色 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 、紫红色 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 、绿色 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 和紫色 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 四种配合物溶于水，加入硝酸银，立即沉淀的氯化银分别为 3、2、1、1 mol，请根据实验事实推断它们所含的配离子的组成。它们的电导之比呈现什么定量关系？

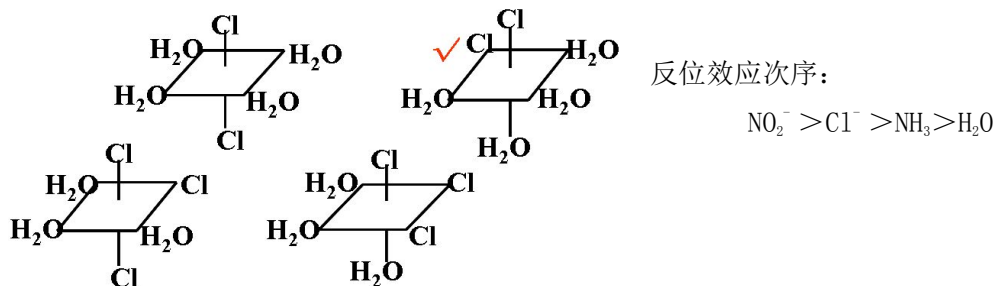
解： 黄色： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 紫红色： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

绿色(顺)： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 紫色(反)： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

电导之比 = 4: 3: 2: 2

3. 八面体配合物 $\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 和 $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ 各有几个立体异构体？实验证实后者的所有异构体经水解只转化成前者的某一种异构体 A。从上述实验事实进行逻辑推论，画出 A 的结构式，并总结配合物水解反应的规律。

解：各有 2 个



4. 给出下列配合物的名称和中心原子的氧化态：

① $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ② $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ ③ $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ④ $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2$

⑤ $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ⑥ $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

解： ① 三氯化六氨合钴（III） ② 四异硫氰合钴（II）酸钾

③ 六氯合铂（IV）酸 ④ 二氯化一氯三氨合铬（III）

⑤ 四羟基合锌（II）酸钾 ⑥ 二氯二氨合铂（II）

5. 写出下列配合物的化学式：

① 氯化二氯一水三氨合钴（III） ② 六氯合铂（IV）酸钾

③ 二氯四硫氰合铬（III）酸铵 ④ 二(草酸根)二氨合钴（III）酸钙

解： ① $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

② $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

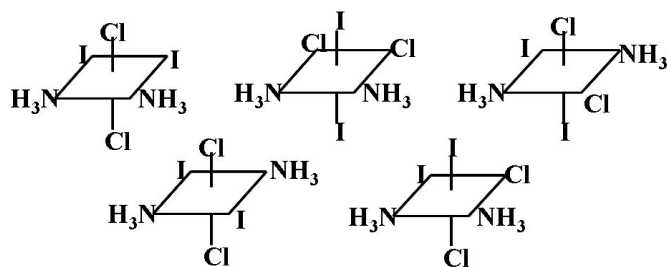
③ $(\text{NH}_4)_3[\text{CrCl}_2(\text{SCN})_4]$

④ $\text{Ca}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_2]_2$

6. 五种配合物的实验式相同： $\text{K}_2\text{CoCl}_2\text{I}_2(\text{NH}_3)_2$ ，电导实验还表明它们的等浓度水溶液里的离

子数目跟等浓度的 Na_2SO_4 相同。写出结构式，给出中心原子的氧化态。

解： 中心原子的氧化态为+2。



7. 以下说法对不对？简述理由。

- ①粗盐酸的黄色是 Fe^{3+} 的颜色。
- ②晶体场稳定化能为零的配合物是不稳定的。
- ③配合物中配体的数目称为配位数。
- ④配位化合物的中心原子的氧化态不可能为零或负值。
- ⑤羰基化合物的配体CO是用氧原子和中心原子结合的，因为氧的电负性比碳大。
- ⑥同一种金属元素的配合物的磁性决定于该元素的氧化态，氧化态越高，磁矩就越大。
- ⑦ $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 没有立体异构体。
- ⑧根据晶体场理论， Ni^{2+} 的六配位八面体配合物按磁矩的大小可分为高自旋和低自旋两种。

解：①不对，是 FeCl_4^- 的颜色，因为 Fe^{3+} 易与 Cl^- 形成配合物。

②不对，稳定化能为零只意味着d轨道分裂对其的稳定性无影响。

③配位数 = 配体的数目 × 配体的齿数

④当配合物如果有d-p反馈 π 键的形成，减少中心原子上负电荷的积累，则可形成稳定的配合物，如羰基化合物。

⑤CO中由于O与C之间 π 配键的形成，使C带部分负电荷，所以羰基化合物中是由C与中心原子结合。

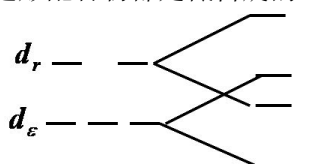
⑥磁矩的大小取决于配合物中的未成对电子数，它与该元素的氧化态、配体的场强等因素有关。

⑦en双基配体只能在邻位配位，所形成的配合物没有对称面和对称中心，故存在一对对映异构体。

⑧无区别。 Ni^{2+} 为 d^8 构型，在八面体场中的排布只有一种，即： $(t_{2g})^6(e_g)^2$

8. 晶体场理论中平面四配位中八面体配位的d轨道分裂对比图如下：

①定性说明为什么八面体结构中的 d_r 和 d_ϵ 轨道组在平面四配位结构中会分成两组？并给出d轨道符号。②按上图估计 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 的磁矩，并与价键轨道理论的估计相对比。③实验证实镍的所有平面四边形配合物都是低自旋的，从上图应如何理解该事实？



解：①平面四配体结构中，在 x 轴和 y 轴上电子云密度较大的 d 轨道受到配体的排斥作用较大，因而轨道能量升得较高。

②CN⁻为强场配体， $\Delta > P$ ，所以电子排布情况为： $(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})^2(d_{xy})^2$

无成单电子，故磁矩为零，与价键轨道理论的估计相符。

③说明平面四边形结构中，不管是强场还是弱场，d 轨道的分裂能通常都大于电子成对能 P。

上图也说明了平面四边形结构的分裂能 $\gg$ 八面体结构的分裂能。