

COLOQUIO N° 19:

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.

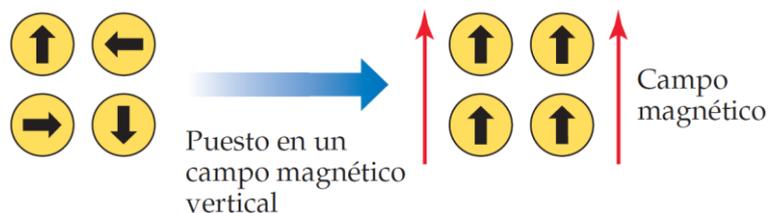
Preguntas de repaso

1. ¿Qué diferencia hay entre un metal de transición y uno representativo?
2. ¿Por qué los metales de transición tienen más estados de oxidación que los demás elementos?
3. ¿Cuáles son los componentes de un complejo de coordinación? ¿Qué tipo de enlace químico existe entre estos componentes?
4. Indique la diferencia entre los términos “ligandos”, “átomos donadores” y “quelatos”.
5. Defina los términos diamagnético y paramagnético. ¿Qué característica de la estructura electrónica está relacionada en forma directa con esas propiedades?

NOTA: Los problemas con el símbolo ** están propuestos para resolver en clase.

PROBLEMA 1.

¿Qué tipo de magnetismo se exhibe en este diagrama?



PROBLEMA 2.

Escriba las configuraciones electrónicas del estado fundamental de:

- | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| a) Ti^{3+} | c) Au^{3+} | e) Co^{3+} | g) Cd^{2+} |
| b) Ru^{2+} | d) Mn^{4+} | f) Cu^+ | h) Os^{3+} |

** PROBLEMA 3.

Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes iones:

- | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| a) V^{5+} | c) Mn^{2+} | e) Zn^{2+} | g) Sc^{3+} |
| b) Cr^{3+} | d) Fe^{3+} | f) Cu^{2+} | h) Ti^{4+} |

** PROBLEMA 4.

Sugiera fórmulas más apropiadas para los siguientes compuestos de coordinación:

- | | | |
|--|--|--|
| a) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ | c) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ |
|--|--|--|

PROBLEMA 5.

El estado de oxidación $2+$ es común para casi todos los metales de transición. Proponga una explicación.

**** PROBLEMA 6.**

Dé el número de coordinación del ion metálico central y prediga la geometría molecular de:

- | | | |
|---|---|---|
| a) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{CO}_3]\text{Cl}$ | c) $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_4]$ | e) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{SO}_4$ |
| b) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ | d) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ | f) $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ |

PROBLEMA 7.

Identifique los ligandos, diga si son aniónicos o neutros, proporcione el número de coordinación, el número de oxidación del átomo o ion central y la geometría de las especies siguientes:

- | | | |
|---|--|---|
| a) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO}_2)_4]^-$ | d) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | g) $[\text{Pt}(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_4]$ |
| b) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ | e) $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ | h) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ |
| c) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | f) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ | i) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ |

**** PROBLEMA 8.**

Complete los siguientes enunciados para el ion complejo $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH}_2)\text{CN}]^{2+}$:

- a) en es la abreviatura de _____. b) El número de oxidación del Co es _____.
 c) El número de coordinación del Co es _____. d) _____ es un ligando bidentado.

PROBLEMA 9.

Complete los siguientes enunciados para el ion complejo $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^-$:

- a) El número de oxidación del Cr es _____. b) El número de coordinación del Cr es _____. c) _____ es un ligando bidentado.

PROBLEMA 10.

Mencione los nombres de los siguientes iones y compuestos:

- | | |
|---|--|
| a) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ | n) $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{NH}_2)_2(\text{CN})_2]$ |
| b) $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_4]$ | o) $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ |
| c) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ | p) $[\text{Mo}(\text{NCS})_2(\text{en})_2]\text{ClO}_4$ |
| d) $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$ | q) $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_3(\text{OH})]\text{SO}_4$ |
| e) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{SO}_4$ | r) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{I}$ |
| f) $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ | s) $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ |
| g) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ | t) $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{PO}_4$ |
| h) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_4]$ | u) $(\text{NH}_4)_3[\text{CuCl}_5]$ |
| i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ | v) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$ |
| j) $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ | w) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ |
| k) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ | x) $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ |
| l) $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ | y) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{NO}_2$ |
| m) $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ | z) $\text{K}_4[\text{NiF}_6]$ |

PROBLEMA 11.

Escriba la fórmula molecular para cada uno de los siguientes compuestos; asegúrese de utilizar corchetes para indicar la esfera de coordinación:

- | | |
|--|---|
| a) nitrato de hexaaminocromo(III) | m) ion tetracianoplatinato(II) |
| b) sulfato de tetraaminocarbonatocobalto(III) | n) hexafluoroestannato(IV) de potasio |
| c) bromuro de diclorobis(etilendiamina)platino(IV) | o) ion tetraaminoplatino(II) |
| d) diacuotetrabromovanadato(III) de potasio | p) hexafluoroniquelato(II) de sodio |
| e) tetrayodomercurato(II) de bis(etilendiamina)zinc(II) | q) pentacianohidroxoferrato(III) de tetraaminocobre(II) |
| f) perclorato de tetraacuodibromomanganeso(III) | r) diacuodicianocobre(II) |
| g) cloruro de bis(bipiridilo)cadmio(II) | s) hexafluoropaladato(II) de potasio |
| h) tetrabromo(<i>orto</i> -fenantrolina)cobaltato(III) de potasio | t) diaminodinitroplatino(II) |
| i) diaminotetracianocromato(III) de cesio | u) tetracianozincato de rubidio |
| j) tris(oxalato)cobaltato(III) de tris(etilendiamin)rodio(III) | v) triacuocis-dibromoclorocromo(III) |
| k) diaminodiclorozinc | w) pentacarbonilhierro(0) |
| l) hexacianoferrato(II) de estaño(IV) | x) pentacianohidroxocobaltato(III) de sodio |
| | y) tetrafluoroniquelato(II) de hexaaminorrutenio(III) |
| | z) tetracianocadmiato de sodio |

PROBLEMA 12.

¿A qué se debe el color en un compuesto de coordinación?

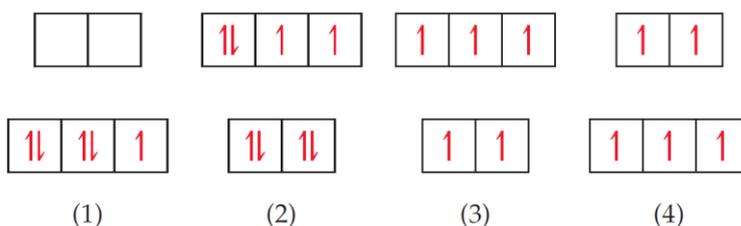
PROBLEMA 13.

Para el mismo tipo de ligandos, explique por qué el desdoblamiento del campo cristalino para un complejo octaédrico siempre es superior al desdoblamiento para un complejo tetraédrico.

**** PROBLEMA 14.**

¿Cuál de estos diagramas de desdoblamiento del campo cristalino representa: (Los diagramas no indican las magnitudes relativas de Δ)

- un complejo de Fe^{3+} octaédrico de campo débil
- un complejo de Fe^{3+} octaédrico de campo fuerte
- un complejo de Fe^{3+} tetraédrico
- un complejo de Ni^{2+} tetraédrico?



**** PROBLEMA 15.**

Con base en la serie espectroquímica, determine si los complejos octaédricos siguientes son de alto o de bajo espín.

- | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| a) $[\text{CrCl}_4\text{Br}_2]^{3-}$ | d) $[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ | g) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ |
| b) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ | e) $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ | h) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ |
| c) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ | f) $[\text{MnF}_6]^{3-}$ | |

PROBLEMA 16.

Identifique si los siguientes complejos son diamagnéticos o paramagnéticos. Si el complejo es paramagnético, clasifíquelo además como de alto o bajo espín e identifique el número de electrones desapareados:

- | | | |
|--|--|---|
| a) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ | d) $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ | g) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ |
| b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | e) $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ | h) $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{2+}$ |
| c) $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4$ | f) TiCl_4 | |

**** PROBLEMA 17.**

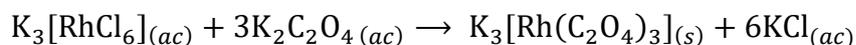
El ion complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ absorbe luz principalmente en la región roja del espectro visible (la absorción más intensa es a 680 nm). ¿Cuál es el color del complejo?

PROBLEMA 18.

El ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tiene una absorción máxima a aproximadamente 725 nm, mientras que el ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ absorbe aproximadamente a 570 nm. Prediga el color de las disoluciones de cada ion.

**** PROBLEMA 19.**

El compuesto complejo amarillo oxalatorodio(III) de potasio $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ puede prepararse a partir del compuesto rojo vino $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ al someter a ebullición una solución acuosa concentrada de $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ y $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ durante dos horas y luego evaporando la solución hasta que el producto cristaliza.



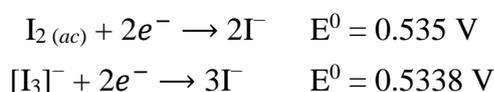
¿Cuál es el rendimiento teórico del complejo oxalato si 1.150 g del complejo cloro se calienta con 4.95 g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$? En un experimento, el rendimiento real fue de 0.88 g. ¿Cuál es el rendimiento porcentual?

PROBLEMA 20.

El yodo molecular reacciona con el I^- para formar un ion complejo.



Dados los datos siguientes a 25 °C, calcule la constante de equilibrio de esta reacción.



APÉNDICE 1: Estados de oxidación de iones de elementos de transición

Sc +3 d^0	Ti +3 d^1 +4 d^0	V +3 d^2 +5 d^0	Cr 0 d^6 +2 d^4 +3 d^3 +4 d^2 +6 d^0	Mn +1 d^6 +2 d^5 +3 d^4 +5 d^2 +7 d^0	Fe 0 d^8 +2 d^6 +3 d^5	Co 0 d^9 +1 d^8 +2 d^7 +3 d^6	Ni 0 d^{10} +2 d^8	Cu +1 d^{10} +2 d^9	Zn +2 d^{10}
Y +3 d^0	Zr +4 d^0	Nb +3 d^2 +5 d^0	Mo 0 d^6 +2 d^4 +4 d^2 +6 d^0	Tc +1 d^6 +3 d^4 +5 d^2 +7 d^0	Ru 0 d^8 +2 d^6 +3 d^5	Rh 0 d^9 +1 d^8 +2 d^7 +3 d^6	Pd 0 d^{10} +2 d^8 +4 d^6	Ag +1 d^{10}	Cd +2 d^{10}
La +3 d^0	Hf +4 d^0	Ta +3 d^2 +5 d^0	W 0 d^6 +2 d^4 +4 d^2 +6 d^0	Re +1 d^6 +2 d^5 +3 d^4 +5 d^2 +7 d^0	Os 0 d^8 +2 d^6 +3 d^5	Ir 0 d^9 +1 d^8 +2 d^7 +3 d^6	Pt 0 d^{10} +2 d^8 +4 d^6	Au +1 d^{10} +2 d^9 +3 d^8	Hg +2 d^{10}

APÉNDICE 2: Constantes de disociación de algunos iones complejos

Equilibrio de disociación	K_d
$[\text{AgBr}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Br}^-$	7.8×10^{-8}
$[\text{AgCl}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	4.0×10^{-6}
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	1.8×10^{-19}
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	5.0×10^{-14}
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	6.3×10^{-8}
$[\text{Ag}(\text{en})]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{en}^*$	1.0×10^{-5}
$[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	2.0×10^{-24}
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^-$	1.3×10^{-34}
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 2\text{CN}^-$	5.0×10^{-39}
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	7.8×10^{-18}
$[\text{CdCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	1.0×10^{-4}
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	1.0×10^{-7}
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	1.3×10^{-5}
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	2.2×10^{-34}
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 3\text{en}^*$	1.5×10^{-14}
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3\text{en}^*$	2.0×10^{-49}
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	1.0×10^{-16}
$[\text{CuCl}_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^-$	1.0×10^{-5}
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3$	1.4×10^{-11}
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	8.5×10^{-13}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	1.3×10^{-37}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	1.3×10^{-44}
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	8.3×10^{-16}
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	1.0×10^{-31}
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	1.8×10^{-9}
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	3.5×10^{-16}
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	3.4×10^{-10}

*La abreviatura "en" representa a la etilendiamina, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.