

LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA II

PARTE II

II.1 Tetraamminodinitroniquel (II) y Trifluoroniquelato (II) de potasio.

1.- Síntesis de Tetraamminodinitroniquel (II) $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]$

Diagrama de flujo.

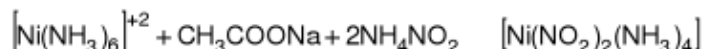
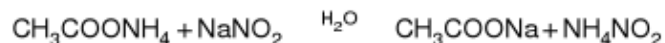
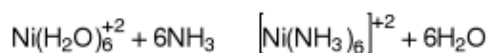
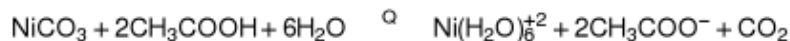
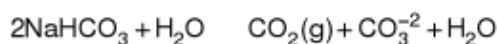
Procedimiento experimental

Se disuelven por separado, en dos vasos de precipitados con 50 mL de agua cada uno, 2.07 g de cloruro de níquel hexahidrato ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $P_m = 237.71$, 8.71×10^{-3} moles) y 1.53 g de hidrogenocarbonato de sodio (NaHCO_3 , $P_m = 84.01$, 1.82×10^{-2} moles). Se mezclan las dos disoluciones y al cabo de 10 minutos se calienta, primero ligeramente y después a ebullición, agitando constantemente con una varilla de vidrio, hasta obtener un precipitado de carbonato de níquel (NiCO_3 , azul-verdoso) que sedimenta con facilidad. Se produce CO_2 en el proceso, el bicarbonato proporciona el medio básico adecuado para evitar la precipitación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, el carbonato sería demasiado básico. Se separa por filtración en Büchner y se lava con 25 mL de agua caliente. Se recoge el sólido húmedo y se disuelve en una mezcla de 2 mL de ácido acético concentrado, para liberar el ion a la disolución y 2 mL de agua, calentando muy suavemente. A la disolución fría se le añaden 5 mL de amoníaco concentrado, agitando hasta que no queden partículas sin disolver, así formamos el aminocomplejo de Ni.

Aparte, se mezclan 10.17 g de acetato amónico ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $P_m = 77.08$), 7.05 g de nitrito sódico (NaNO_2 , $P_m = 69$) y 10 mL de agua en un vaso de precipitados. Se agita la mezcla y se calienta con cuidado hasta $25\text{--}30^\circ\text{C}$. Cuando se han disuelto totalmente las sales, se mezcla bien el líquido viscoso y claro resultante con la disolución amoniacal de níquel y se deja a T ambiente. Al cabo de poco tiempo debe empezar la precipitación de un sólido cristalino de color rojo, tetraamminodinitroniquel (II) ($[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]$, $P_m = 218.69$), siendo completa en una hora. Se decanta cuidadosamente el líquido viscoso débilmente coloreado (azulado oscuro) y el sólido, rojo violáceo, se pasa a un filtro con la ayuda de un poco de etanol. Se lava con 10 mL más de etanol y se seca al aire. Pesamos (0.578 g, 2.64×10^{-3} moles) y calculamos rendimiento.

Puesto que la reacción total respecto al níquel es de 1:1, y con la relación de moles obtenida.

$\delta = 30\%$



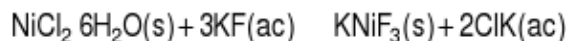
2.-Síntesis de KniF3

Diagrama de flujo.

Procedimiento experimental

Disolvemos 3.5 g de fluoruro potasico (KF, Pm= 58.10, 6.02e-2 moles) en 30 mL de agua y calentamos a ebullición. Se añaden poco a poco 2.41 g de cloruro de níquel hidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Pm= 237.71, 1.014e-2 moles) disueltos en agua, disolución verde. Se mantiene en ebullición durante 15 minutos. Se filtra en Buchner el precipitado formado, de color verdoso pulverulento, se lava con agua fría y más tarde con etanol. Secamos en estufa a 100°C hasta peso constante. Se pesan 1.19 g de KniF3 (Pm=154.7, 7.69e-3 moles) y un rendimiento de...

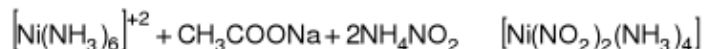
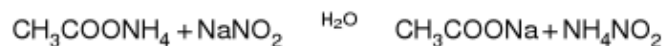
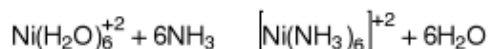
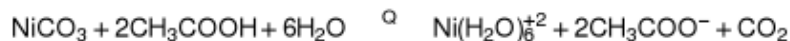
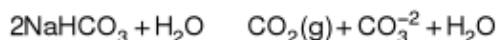
$\delta = 76\%$



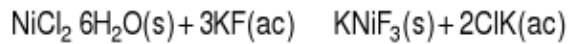
Cuestiones

1.- Escribir las ecuaciones químicas de todas las reacciones que se han producido.

Síntesis uno:



Síntesis dos:



2. – ¿Qué gas se desprende cuando se mezclan las disoluciones de cloruro de níquel e hidrogenocarbonato de sodio?, ¿Por qué no se utiliza carbonato de sodio?

El gas es dióxido de carbono, procedente de la descomposición del bicarbonato.

No se usa carbonato porque daría un pH a la disolución demasiado alto, lo cual podría provocar la precipitación del níquel en forma de hidróxido.

3. – ¿Por qué se utiliza una disolución tan concentrada de nitrito sódico y acetato amónico? Intentar disolver un poco del complejo rojo en agua. Observar el resultado.

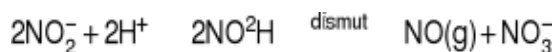
Añadimos ambas disoluciones en alta concentración para tamponar el medio, con el acetato, y para que el nitrito compita con el amoníaco en la esfera de coordinación del metal, ya que el complejo acuo-níquel es bastante estable. Así nos aseguramos que una gran parte, sino todo el complejo estará en forma amoniacal.

Cuando añadimos agua al complejo observamos que este se disuelve inicialmente, pero vuelve a aparecer otro precipitado de otras características, verde.

Ocurre que en medio básico (del amoníaco) y en presencia de agua, se forma un precipitado del metal más estable que el complejo. También queda una parte del metal en disolución, con un color azulado, del complejo hexaamin muy estable.



También el nitrito que queda en disolución puede sufrir una reacción de dismutación, esta es la responsable del desprendimiento de gas



4. – Anotar el color de cada compuesto. ¿De qué depende el color de los compuestos de níquel?, ¿Se observa alguna tendencia?

$[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]$ rojo

KNiF_3 amarillo-verdoso

$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ verde

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ verde

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verde manzana

NiCO_3 verde pálido

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$ azul

El color de los complejos depende del índice de coordinación y de la naturaleza del ligando, la fuerza del campo que provocan.

Provocan desplazamientos de la longitud de onda absorbida según sean de campo débil o campo fuerte. El amoníaco provoca un campo más fuerte que el agua, por tanto los niveles energéticos están más separados, esto se traduce en transiciones más energéticas, de longitud de onda más corta.

Los ligandos de campo débil tienen un color más desplazado hacia el azul, absorben una longitud de onda, vemos la complementaria.

5.- ¿Es el NiF_3 un compuesto de coordinación?. Sabiendo que el Ni(II) presenta un entorno de coordinación octaédrico, proponer una estructura para ese compuesto.

Es un polímero de coordinación tridimensional, no molecular, la fórmula es una simplificación de la celda unidad.

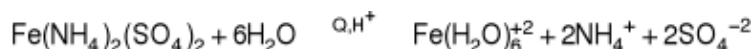
II.2.- Oxalato de hierro(II) dihidrato y tris(oxalato)ferrato(III) de potasio trihidrato.

1.- Síntesis de oxalato ferroso, $\text{Fe(ox)} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Diagrama de flujo.

Procedimiento experimental

Disolvemos 7.49 g de sulfato de hierro(II) y amonio (Sal de Mohr, $\text{Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, $P_m = 392.4$, 1.9×10^{-2} moles) en 25 mL de agua caliente acidulada con 1 mL de H_2SO_4 3M. Añadimos lentamente a la disolución verde pálido resultante, 3.767 g de ácido oxálico dihidrato ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $P_m = 126.07$) disueltos en 40 mL de agua. Calentamos a ebullición la disolución amarilla obtenida, con cuidado de evitar salpicaduras. Una vez terminada la reacción se deja sedimentar el precipitado de $\text{Fe(ox)} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($P_m = 182.8$). Se decanta el líquido sobrenadante y se añaden 15 mL de agua caliente. Se agita la mezcla y se filtra en Büchner. Se lava con agua y se seca con acetona. Pesamos 3.28 g de producto ($P_m = 182.8$, 1.79×10^{-2} moles) y se calcula el rendimiento en un 94%.



2.- Síntesis de $\text{K}_3[\text{Fe(ox)}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Diagrama de flujo

Procedimiento experimental

Disolvemos 2.5 g de oxalato potásico monohidrato ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $P_m = 184.24$, 1.35×10^{-2} moles) en 8 mL de agua. Añadimos a esta disolución parte del oxalato obtenido en la parte anterior, como esta parte fue realizada entre dos parejas y la cantidad de oxalato parecía insuficiente, se cogió el producto de los sobrantes de otros grupos. Se añaden 1.515 g de oxalato a la disolución, toma esta un color anaranjado que se acentúa al calentar a 40°C aproximadamente sobre un agitador magnético.

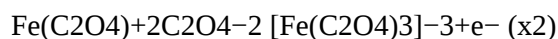
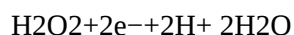
Se añade a esta disolución en agitación pequeños volúmenes de H_2O_2 20v/v, entonces se produce una violenta emisión de gas incoloro y sin olor. Se lleva a ebullición la disolución y se añade, gota a gota, una disolución de ácido oxálico al 10% hasta la desaparición del precipitado existente.

Se filtra la disolución verde en caliente, filtro de papel en embudo normal, y se le añaden 15 mL de etanol. Se

deja enfriar, a T ambiente y luego en baño de hielo en la oscuridad.

Filtrado de los cristales verdes obtenidos y lavado con etanol/agua 1:1 y luego con acetona.

Se deja secar y se pesa una cantidad de 3.46 g de producto ($M=490.8$, 7.05×10^{-3} moles). Un rendimiento del 83 %.



Aunque el complejo formado es verde, la disolución que se obtiene es marron. Es debido a que se ha formado $Fe(OH)_3$ solido marron. Para disolverlo usamos el oxalico, que crea un medio acido que disuelve el hidroxido.

3.- Comportamiento ante la luz del complejo.

Diagrama de flujo

Procedimiento experimental

Disolvemos un poco de tris(ox)ferrato(III) de potasio en agua. Dividimos la disolución en dos partes. Guardamos una en la oscuridad y dejamos la otra a la luz. Al cabo de 15 min añadimos unas gotas de fenantrolina en etanol a cada una de las muestras.

Observamos que la disolución expuesta a la luz adquiere una tonalidad rojiza, mientras que la otra queda de un color más anaranjado y menos intenso.

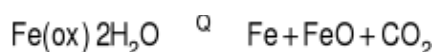
Esto es debido a la reacción de reducción del $Fe(III)$ a $Fe(II)$. La luz cataliza la oxidación del oxalato a CO_2 , este reduce al Fe , que es el que se compleja con la fenantrolina. La fenantrolina es un reactivo específico del $Fe(II)$ que origina un color rojo intenso.

4.- Descomposición térmica de $Fe(ox) \cdot 2H_2O$.

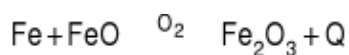
Diagrama de flujo

Procedimiento experimental

Introducimos un gramo de oxalato ferroso en un tubo de ensayo seco. Lo sujetamos con una pinza y calentamos intensamente con un mechero. Observamos que el solido amarillo asciende por el tubo empujado por la presión de un gas producido en las zonas de calentamiento, al tiempo que cambia su color de amarillo pálido a negro.



Cuando todo el solido se ha ennegrecido dejamos que se enfríe y sacamos de golpe el contenido del tubo sobre un vidrio de reloj. Observamos que el color negro cambia ligeramente a marron y hay un gran desprendimiento de calor.



d8 d2

$$\text{microestados} = \frac{(4l+2)!}{(4l+2-N)! N!} = 45 \quad \text{para } l = 2 \text{ y } N = 2$$

2	1	0	-1	-2	ML
					4
					2
					0
					-2
					-4
					3
					1
					-1
					-3
					2
					1
					0
					0
					-1
					-2

2.- ¿Cómo se desdobra este termino en un campo cristalino de simetria octaedrica?

Se desdobra en: 3A2g, 3T1g, 3T2g es un triplete.

3.- ¿Qué reglas de selección se aplican a las transiciones electronicas d-d?. ¿Qué transiciones electrónicas se pueden predecir para un complejo octaedrico de un ion d8?

Hay dos reglas de selección, multiplicidad de espin y Laporte.

Las transiciones permitidas son las que se dan entre terminos con la misma multiplicidad y diferente paridad.

Las transiciones d-d estan prohibidas por la regla de Laporte (son entre terminos g).

Para un ion d8 las transiciones permitidas de espin son:

3A2g 3T2g 3A2g 3T1g 3A2g 3T1g del término 3P

SECADO

PESADO

RENDIMIENTO

Disolucion

Precipitado

10 mL EtOH

DECANTACION

Precipitacion (1h)

δT 25–30°C

10g NH₄Ac

7g NaNO₂

10 mL H₂O

5 mL NH₃ conc

T ambiente

Enfriar

2 mL HAc

2 mL H₂O

H₂O caliente

Precipitado

Disolucion

δT suave

FILTRADO

δT ebullicion

δT suave

1.5g NaHCO₃

50 mL H₂O

2g NiCl₂

50 mL H₂O

SECADO 100°C

PESADO

RENDIMIENTO

15 mL H₂O caliente

Precipitado

amarillo

Disolucion

REPOSO

AGITACION

ðT ebullicion

SECADO

PESADO

RENDIMIENTO

3.75 g HC₂O₄·2H₂O

40 mL H₂O

7.5 g Fe(NH₄)₂(SO₄)₂

25 mL H₂O caliente

1 mL H₂SO₄ 3M

Lavado acetona

EtOH

H₂O fria

Precipitado verde

Disolucion

AGITADO

ENFRIADO

ðT ebullicion 15 min

ðT ebull

2.5 g NiCl₂·n H₂O

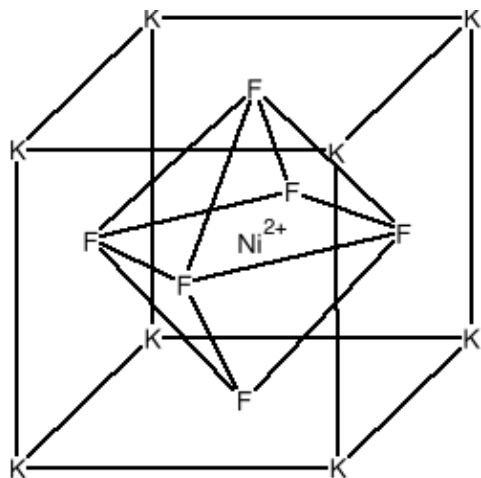
50 mL H₂O

3.5 g KF

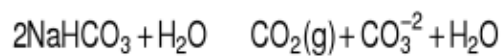
30 mL H₂O

Acetona

H₂O / EtOH 1:1

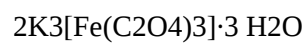


Precipitado verde



Disolucion

Disolución



en agua

Filtrado

Enfriar a 0°C en oscuridad

15 mL EtOH

SECADO

PESADO

RENDIMIENTO

Disolucion

Precipitado

amarillo

Precipitado

Disolucion

FILTRADO

FILTRADO

Embudo conico

Porcion 1

oscuridad

15 min

Lavado H₂O

DECANTADO

g/g

K₂C₂O₄ 10% g/g

7 mL H₂O₂ 20v/v

ðT ebullicion

ðT suave

½ Fe(ox)·2 H₂O

2.5 g K₂C₂O₄· H₂O

8 mL H₂O

Porcion 2

luz

15 min

fenantrolina

fenantrolina

Observar

Observar

1 g $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

en tubo de ensayo

Calentamiento intenso

Enfriar

residuo solido

Exponer el solido

al aire

OBSERVAR

ML máximo=4 L=4

MS máximo=0 S=0

$2S+1=1$ 1G(9)

Al quitar los 9 microestados queda:

ML máximo=3 L=3

MS máximo=1 S=1

$2S+1=3$ 3F(21)

Quitamos los 21:

ML máximo=2 L=2

MS máximo=0 S=0

$2S+1=1$ 1D(5)

Quitamos los 5:

ML máximo=1 L=1

MS máximo=1 S=1

$2S+1=3$ 1P(9)

El término fundamental es el de mayor multiplicidad: 3F