

## LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA II

### PARTE I

#### Complejos de Co(III)

##### 1.- Síntesis de $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$

###### Diagrama de flujo.

###### Procedimiento experimental.

Se disuelven 20 g de carbonato amónico,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , en 60 mL de agua, se añaden 30 mL de  $\text{NH}_3$  concentrado.

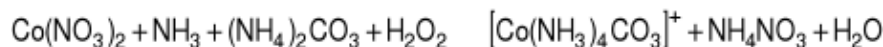
Por otro lado se disuelven 15.035 g de nitrato de cobalto (II),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $P_m=291.03$ ) en 30 mL de agua.

Se mezclan ambas disoluciones agitando de forma constante, dando lugar a una disolución de color violeta. Se añaden a esta 8 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%, poco a poco, desprendiendo gases. Se calienta la disolución en baño de agua, evitando la ebullición para no destruir el producto que se desea producir, hasta que el volumen queda reducido a la mitad (aprox. 100 mL). Durante el proceso se van añadiendo porciones de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  hasta llegar a 5 g añadidos.

Se filtra sobre embudo de cristal con filtro de pliegues y se enfria la disolución en baño de hielo. Tras esto se ha producido la precipitación de un sólido en forma de cristales finos color rojo violáceo. Estos se filtran por succión lavando con agua muy fría, para evitar disolución de producto, y después con etanol.

Se seca el producto al aire y se pesa, obteniendo 5.95 g de producto,  $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$  ( $P_m=248.9$ , 0.0239 moles)

La reacción producida es:



Vista la reacción observamos una relación 1:1 entre reactivo limitante y producto de interés, esto produce un rendimiento de...

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$   $P_m=183.3$  de los 15.035 g de reactivo hidratado, 9.446 son del reactivo de interés,  $5.153 \times 10^{-2}$  moles.

Obtenemos 0.0239 moles de producto.

$$\eta = \frac{0.0239}{5.153 \times 10^{-2}} 100 = 46.38\% = 46\%$$

###### Cuestiones.

1.- Si queremos obtener un complejo de Co(III), ¿por qué se parte de una sal de Co(II)?

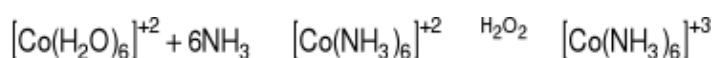
Porque el Co(III) es muy oxidante y sus sales son inestables en medio acuoso.

$E(\text{Co(III) ac/Co(II) ac})=1.84 \text{ V}$

$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.229 \text{ V}$

El potencial estandar del par Co(III)/Co(II) varia mucho en funcion del entorno del cation. Aunque hay otros factores implicados, los efectos de estabilizacion por el campo cristalino de los ligandos se ponen de manifiesto cuando vemos que el par se convierte en reductor cuando los ligandos son cianuro.

El Co(III) con configuracion de espin bajo es inerte a la sustitucion de ligandos. Por eso una vez tenemos el complejo con el ligando de interes, podemos oxidar el metal a EO(III). Así el complejo es estable en medio acuoso, puesto que hemos retirado el agua de su entorno de coordinacion y evitado la reacción. La reacción que se produce es:



2.- ¿Es posible oxidar el Co(II) acuoso con peroxido de hidrógeno?

Para poder oxidar el Co+2 con peroxido de hidrógeno basificamos el medio con amoniaco para formar el complejo hexaamin que estabiliza el Co+3 rebajando el potencial redox.

El peroxido de hidrógeno no es capaz de oxidar el complejo acuoso de Co(II) de forma espontanea, para poderlo oxidar hemos de disminuir su potencial formando otro complejo de menor potencial.

3.- ¿Cómo se coordina el anion carbonato al ion metálico Co(III)?

Se comporta como un ligando bidentado, una representacion esquematica podria ser:

## 2.-Síntesis de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

### Diagrama de flujo

### Procedimiento experimental.

Disolvemos 2.51 g del complejo obtenido anteriormente,  $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$  (Pm=248.9, 0.01 moles), en 25 mL de agua, añadimos a la disolución 2 mL de HCl concentrado, gota a gota, se produce desprendimiento de un gas, seguimos añadiendo acido hasta que cesa la emision del gas.

Adicionamos entonces 5 mL de amoniaco concentrado y se calienta entorno a los 60–70°C durante 20 minutos, en agitacion. Tras esta calefaccion se continua en las mismas condiciones 30 minutos más añadiendo, mientras tanto, un total de 40 mL de HCl concentrado en pequeñas porciones. En el proceso se observan cambios en el tono del color de la disolución, aunque siempre dentro de los violetas más o menos oscuros o lechosos.

Tras los 30 minutos de calefaccion, se deja enfriar la disolución a temperatura ambiente y aparece un precipitado de cristales color rojo purpura, este precipitado se lava con agua muy fria, decantando cada vez, tres veces. Después se filtra a vacio y se lava con etanol el solido pulverulento violeta que se obtiene.

Se seca el producto al aire y se pesa la cantidad obtenida de producto,  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ , 1.65 g ( $P_m=250.4$ ,  $6.59\text{e}-3$  moles)

Vista la relación estequiométrica de las reacciones producidas, vemos también una relación 1:1 entre reactivo y producto de interés, esto nos da un rendimiento de...

2.5 g  $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$  son 0.01 moles, obtenemos  $6.59\text{e}-3$  de producto.

$$\eta = \frac{6.59\text{e}-3}{0.01} 100 = 65.9\% = 66\%$$

### Cuestiones

1. – Escribir todas las reacciones que tienen lugar en esta síntesis.

2. – Si los complejos de  $\text{Co(III)}$  son inertes a la sustitución de ligando ¿cómo es que se produce un desprendimiento instantáneo de  $\text{CO}_2$  al acidificar la disolución del carbonato complejo?

Porque no se produce una reacción de sustitución de ligando, sino una reacción del ligando carbonato. Este reacciona con el ácido descomponiéndose en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .



3. – ¿Por qué solo entra un ligando amoniacal adicional a la esfera de coordinación del metal?

En el complejo de interés podemos considerar una estructura intermedia en la reacción, la cual contiene una molécula de agua en la esfera de coordinación, producto del ataque de  $2\text{H}^+$  al enlace, de donde se desprende el  $\text{CO}_2$ . Queda así unida una molécula de agua formada por uno de los O del carbonato y los H incorporados.

Esta molécula es desplazada por una de amoniacal de más avidez por el enlace, el cloro no es desplazado pues su enlace es más fuerte.

4. – ¿Puede el cloruro desplazar a un ligando ammin de la esfera de coordinación del  $\text{Co(III)}$ ?

No, porque los ligandos N-dadores del amoniacal (ligando de campo fuerte) forman enlaces más estables con el metal que los cloruro (ligando de campo débil) y por tanto son más difíciles de sustituir. El enlace metal-amoniacal es más favorable que el enlace metal-cloruro, por lo que el cloruro no tiene tendencia a sustituir al amoniacal.

### **3. – Síntesis de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$**

#### Diagrama de flujo

#### Procedimiento experimental

Procedemos como en el apartado anterior, pero con las cantidades de reactivos reducidas a la mitad.

Disolvemos 1.25 g del complejo obtenido anteriormente,  $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$  ( $P_m=248.9$ , 0.005 moles), en 12.5 mL de agua, añadimos a la disolución 1 mL de  $\text{HCl}$  concentrado, gota a gota, se produce desprendimiento de un gas, seguimos añadiendo ácido hasta que cesa la emisión del gas.

Adicionamos entonces 2.5 mL de amoníaco concentrado y se calienta entorno a los 60–70°C durante 20 minutos, en agitación. Junto con el amoníaco se añade también un poco de carbon activo y se calienta durante 30 minutos suavemente.

Después se elimina el carbon activado por filtrado en pliegues y la disolución, de color naranja, se separa y añade HCl concentrado hasta la formación de un precipitado. Se enfria entonces en baño de hielo, se filtra, lava con HCl 4 M y etanol, y se deja secar al aire el precipitado fino de color naranja. Una vez pesado da una cantidad de producto obtenido de 0.640 g de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $P_m=267.4$ , 0.00239 moles.

Como se trata de una sustitución simple de ligando la estequiometría es clara, el cálculo del rendimiento será entonces...

$$\eta = \frac{0.00239}{0.005} 100 = 47.8\% = 48\%$$

### Cuestiones

1.– ¿Que función desempeña el carbon activo en esta síntesis?

Como adsorbente, retira los iones nitrato de la disolución para evitar la formación y precipitación del complejo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ . También podría actuar como catalizador.

### **4.– Estudio del espectro de absorción V–UV de complejos de CO(III).**

#### Diagrama de flujo

#### Procedimiento experimental

Se preparan 10 mL de disoluciones 0.01 M de los complejos obtenidos en los apartados uno y dos, para ello calculamos la cantidad de producto necesario.

| Complejo                                  | Peso molecular | gramos para 10mL<br>0.01 M | gramos pesados<br>moles | Concentración |
|-------------------------------------------|----------------|----------------------------|-------------------------|---------------|
| $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ | 250.4          | 0.0267                     | 0.029<br>1.07e–4        | 0.0107 M      |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$   | 267.4          | 0.02674                    | 0.027<br>1.08e–4        | 0.0108 M      |

Con estas disoluciones llevamos a cabo un espectro de absorción entre 300–800 nm.

### **$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$**

Con unos valores de máximos y absorbancias de...

| Complejo                                  | Lambda maxima (nm)                      | Absorbancia |       |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|-------|
| $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ | 528                                     | 0.532       |       |
|                                           |                                         | 362.5       | 0.533 |
|                                           | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ | 476.5       | 0.597 |

|  |
|--|
|  |
|--|

|     |       |
|-----|-------|
| 340 | 0.539 |
|-----|-------|

### Cuestiones

1.- ¿Cuál es el coeficiente de extinción molar de las bandas de absorción observadas?

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad l = 1 \text{ cm}$$

$$\epsilon = \text{Abs} / c$$

| Complejo        | Lambda maxima (nm) | Absorbancia | Conc (M) | Coef. Extin. |
|-----------------|--------------------|-------------|----------|--------------|
| [CoCl(NH3)5]Cl2 | 528                | 0,532       | 0,0107   | 49,7196262   |
|                 | 362.5              | 0,533       | 0,0107   | 49,8130841   |
| [Co(NH3)6]Cl3   | 476.5              | 0,597       | 0,0108   | 55,2777778   |
|                 | 340                | 0,539       | 0,0108   | 49,9074074   |

2.- Con ayuda del diagrama de Tanabe y Sugano, asignar las bandas observadas a las correspondientes transiciones electronicas. ¿Los complejos son de espín alto o bajo?

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad c \bar{\nu} = \nu \quad \lambda = \frac{1}{\nu} \quad \bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{nm}) \cdot 10^{-7}} \quad (1 \text{ cm} = 10^7 \text{ nm})$$

| Complejo         | [CoCl(NH3)5]Cl2 |           | [Co(NH3)6]Cl3 |           |
|------------------|-----------------|-----------|---------------|-----------|
| Lambda (nm)      | 528             | 362.5     | 476.5         | 340       |
| Num. onda (cm-1) | 18939.393       | 27586.207 | 20986.358     | 29411.764 |

Co+3 ion d6

Spin alto " campo debil Spin bajo " campo fuerte

Si el complejo es de espín alto solo habría una transición permitida por el espín.

Si es de espín bajo habría cuatro transiciones permitidas.

Solo vemos dos porque las otras quedan fuera del rango de observación. Así que ambos complejos son de espín bajo.

Las transiciones que observamos son las menos energeticas permitidas por el espín y corresponden a:

$$\bar{\nu}_1 \quad {}^1A_{1g} \quad {}^1T_{1g}$$

$$\bar{\nu}_2 \quad {}^1A_{1g} \quad {}^1T_{2g}$$

3.- Calcular el valor de  $\Delta_0$  y  $B'$  de cada complejo, utilizando las expresiones teoricas de la energía de las transiciones electronicas que se indican.

$$= -4B' + 8B'^2 / \Delta_0 \quad (1) \quad = +12B' + 2B'^2 / \Delta_0 \quad (2)$$

| Complejo | [CoCl(NH3)5]Cl2 | [Co(NH3)6]Cl3 |
|----------|-----------------|---------------|
| (cm-1)   | 18939.393       | 20986.358     |

|                     |           |           |
|---------------------|-----------|-----------|
| (cm <sup>-1</sup> ) | 27586.207 | 29411.764 |
|---------------------|-----------|-----------|

Damos valores a  $\nu$ , calculamos cuanto vale B en la ecuación (1) y cuanto  $\nu$  en la ecuación (2) según ese valor de  $\nu$  y de B'. Cuanto se ajuste al valor de  $\nu$  serán los valores correctos.

$$= -4B' + 86B'^2 / 0$$

$$\cdot 0 - 0^2 = -4B' + 86B'^2$$

$$^{\circ} \cdot 0 - 0^2 = B'(-4 + 86B') \quad 86B'^2 - 4B' - (\cdot 0 - 0^2) = 0$$

Para **[CoCl(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>**

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| (cm <sup>-1</sup> ) | 18939.393 |
| (cm <sup>-1</sup> ) | 27586.207 |

$$= +12B' + 2B'^2 /$$

| (cm <sup>-1</sup> ) | B' (cm <sup>-1</sup> ) | (cm <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|------------------------|---------------------|
| 10000               | 1278.29                | 25666,28506         |
| 12000               | 1301.89                | 27905,16626         |
| 11500               | 1300.07                | 27481,95861         |
| 11550               | 1300.38                | 27447,3718          |
| 11600               | 1300.66                | 27499,59525         |
| 11700               | 1301.14                | 27603,07578         |
| 11650               | 1300.91                | 27551,4551          |
| 11675               | 1301.03                | 27577,3264          |
| 11685               | 1301.07                | 27587,5761          |

Para un valor de  $\nu = 11685 \text{ cm}^{-1}$  obtenemos un valor bastante aproximado a  $\nu$ , con un valor para B' de  $1301.07 \text{ cm}^{-1}$ .

Para **[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>**

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| (cm <sup>-1</sup> ) | 20986.358 |
| (cm <sup>-1</sup> ) | 29411.764 |

Repetimos el proceso:  $86B'^2 - 4B' - (\cdot 0 - 0^2) = 0$

$$= +12B' + 2B'^2 /$$

| (cm <sup>-1</sup> ) | B' (cm <sup>-1</sup> ) | (cm <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|------------------------|---------------------|
| 10000               | 1386,49                | 27022,3509          |
| 12000               | 1433,1                 | 29539,49594         |
| 11900               | 1431,68                | 29424,64868         |
| 11890               | 1431,54                | 29413,19098         |

Para un valor de  $\nu = 11890 \text{ cm}^{-1}$  obtenemos un valor bastante aproximado a  $\nu_0$ , con un valor para  $B'$  de  $1431.54 \text{ cm}^{-1}$ .

4.- ¿Que ligando es de campo más fuerte amoniaco o cloruro?. Calcular el valor de  $\nu_0$  del hipotético complejo  $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ .

El amoniaco es un ligando de campo fuerte, más que el cloruro.

Si consideramos que las contribuciones de cada ligando son aditivas en el valor de  $\nu_0$  calculamos el valor por unidad de amoniaco en el complejo hexaamin.

$11890 \text{ cm}^{-1}/6 = 1981.6 \text{ cm}^{-1}$  por ligando amoniaco.

En el complejo con cinco ligandos amin y un cloro seria una contribucion de cada uno de...

$5 \text{ amin} \cdot 1981.6 \text{ cm}^{-1} = 9908 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $11685 \text{ cm}^{-1}$  son  $1777 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes al cloruro.

Entonces un complejo hexacloruro deberia tener

$6 \cdot 1777 \text{ cm}^{-1} = 10662 \text{ cm}^{-1}$  de  $\nu_0$

## 5.- Medida de la conductancia molar de los complejos obtenidos: numero de iones existentes en la disolución.

### Diagrama de flujo

### Procedimiento experimental

Preparamos 25 mL de disoluciones 0.001 M de los tres complejos obtenidos.

Medimos la conductancia especifica rapidamente tras la preparación:

| Complejo                                             | Pm    | g necesarios | g pesados | Conc (M)   | e( S/cm) | m(S/cm·mol) |
|------------------------------------------------------|-------|--------------|-----------|------------|----------|-------------|
| $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ | 348,9 | 0,0062225    | 0,0064    | 0,00102853 | 110,4    | 107,338125  |
| $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$            | 250,4 | 0,00626      | 0,0062    | 0,00099042 | 290      | 292,8064516 |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$              | 267,4 | 0,006685     | 0,0069    | 0,00103216 | 529      | 512,5166667 |

$m = 103 \cdot e/M$  M=concentracion

Con estos valores de conductancia vamos a la tabla que indicara el tipo de electrolito que tenemos en la disolución.

| Disolvente | Tipo de electrolito |         |         |      |
|------------|---------------------|---------|---------|------|
|            | 1:1                 | 1:2     | 1:3     | 1:4  |
| Agua       | 118-131             | 235-275 | 408-435 | "560 |

| Complejo                                             | m(S/cm·mol) | Electrolito |
|------------------------------------------------------|-------------|-------------|
| $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ | 107,338125  | 1:1         |
| $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$            | 292,8064516 | 1:2         |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$              | 512,5166667 | 1:3         |

Observamos que los valores obtenidos quedan fuera de los intervalos, esto consideramos que puede ser debido a la presencia de otros electrolitos que varían la conductancia, ya que esta no será solo debida al complejo en disolución, sino a la suma de todos los posibles electrolitos presentes en la disolución, tales como impurezas, productos de reacción secundarios, etc...

## **Síntesis de los isómeros de enlace cloruro de pentaamminonitrocobalto(III) y cloruro de pentaamminonitrocobalto(III)**

### **6.- Síntesis de $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$**

#### Diagrama de flujo

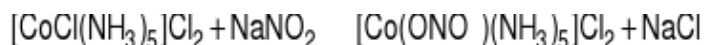
#### Procedimiento experimental

Se disuelven, calentando suavemente, 0.75 g de  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  ( $P_m=250.4$ ,  $2.99 \times 10^{-3}$  moles) en una mezcla de 2.5 mL de amoníaco concentrado y 25 mL de agua, dando lugar a una disolución de color violeta. Filtramos para eliminar turbidez y enfriamos a  $10^\circ\text{C}$  en baño de agua con hielo, controlando la temperatura. Adicionamos lentamente con HCl 2M hasta pH 6.5 aproximadamente.

Añadimos entonces 1.5 g de  $\text{NaNO}_2$  (deberíamos haber usado 0.75 g, pero por un despiste siguiendo el guion, se añadió el doble de lo debido, puesto que estamos trabajando con la mitad de las cantidades que indica el guion) y una vez disuelto (se disolvió todo) 0.75 mL de HCl 6M.

Enfriamos entonces sobre baño de hielo durante una hora y separamos el precipitado de color naranja formado mediante filtrado al vacío, lavando con agua fría y etanol.

Obtenemos una cantidad de 0.58 g de producto  $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  ( $P_m=260.83$ ,  $2.2 \times 10^{-3}$  moles), que teniendo en cuenta las reacciones producidas da un rendimiento de...



$$\eta = \frac{2.2 \times 10^{-3}}{2.99 \times 10^{-3}} \cdot 100 = 74.24\% = 74\%$$

### **7.- Síntesis de $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$**

#### Diagrama de flujo

#### Procedimiento experimental

Se disuelven 0.5 g ( $1.92 \times 10^{-3}$  moles) del compuesto obtenido en el apartado anterior en 5 mL de agua caliente a la que se le ha añadido unas gotas de  $\text{NH}_3$  concentrado.

Se enfría la disolución en un baño de hielo mientras se añaden 5 mL de HCl concentrado. Se deja cristalizar. Se filtra y lava con etanol.

Obtenemos una cantidad de producto  $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  ( $P_m=260.83$ , es un isómero) de 0.36 g ( $1.38 \times 10^{-3}$  moles). Lo cual nos da un rendimiento de...

$$\eta = \frac{1.38 \times 10^{-3}}{1.92 \times 10^{-3}} \cdot 100 = 71.88 = 72\%$$



Con estos productos, y fuera del guion de practicas, preparamos disoluciones adecuadas para obtener su conductancia, en concreto 25 mL 0.001M de cada uno de ellos.

| Complejo                                                              | Pm     | g necesarios | g pesados | Conc (M)  | $\epsilon$<br>(S/cm) | $m$ (S/cm·mol) |
|-----------------------------------------------------------------------|--------|--------------|-----------|-----------|----------------------|----------------|
| [Co(ONO)(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>2</sub>              | 260,83 | 0,00652075   | 0,0069    | 0,0010581 | 335                  | 316,5871377    |
| [Co(NO <sub>2</sub> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>2</sub> | 260,83 | 0,00652075   | 0,0066    | 0,0010121 | 305                  | 301,3376894    |

Aparecen valores bastante elevados sobre lo que deberian ser, quiza sea debido a la presencia de productos de reacción no deseados, posible mezcla de electrolitos 1:2 y 1:3

## 8.- Comparacion de ismeros.

### Diagrama de flujo

### Procedimiento experimental

Preparamos una disolución diluida de cada uno de los dos ismeros. Dividimos la disolución de nitritocomplejo ([Co(ONO)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>) en dos tubos de ensayo y calentamos uno de ellos en un baño de agua caliente, observamos que la disolución cambia de color de naranja a amarillo. Acidificamos con HCl la disolución del otro complejo ([Co(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>) y la irradiamos durante 30 minutos con luz UV.

### Cuestiones

1.- *¿Cuál de los dos ismeros es más estable?*

Es más estable el complejo nitro, [Co(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>, puesto que cuando se sintetiza el complejo nitrito, [Co(ONO)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>, este se convierte de forma espontanea en el anterior. Esto se puede confirmar observando la evolucion de una muestra con el tiempo a traves de los espectros IR. En ellos desaparecen las bandas correspondientes al nitrito y van apareciendo las correspondientes al nitro.

2.- *¿Por qué se obtiene primero el nitrito complejo?*

Por razones cineticas y de accesibilidad, hay que tener en cuenta que en principio hay el doble de probabilidades de unirse al metal a traves de un oxigeno (hay dos), que hacerlo a traves del nitrogeno (que solo hay uno).

## 9.- Espectros infrarrojos de los compuestos de Co(III) aislados.

### Diagrama de flujo

### Procedimiento experimental

Tomamos cantidades aproximadas a 1 mg de cada uno de los compuestos aislados de forma individual (cada pareja los suyos). Los mezclamos, cada uno por su parte, con unos 100 mg de KBr muy seco y trituramos muy finamente ambos en un mortero de agata.

Después preparamos pastillas para IR con la mezcla con ayuda de una prensa y registramos el espectro IR de cada uno de los complejos entre 2000 y 800 cm<sup>-1</sup>.

### Cuestiones

1. – Asignar las bandas correspondientes a los ligandos presentes consultando la bibliografía que se indica.

2. – En el caso del complejo con carbonato, indicar cual es su modo de coordinacion más probable.

Presenta un modo de coordinacion bidentado.

3. – Comparad los espectros de los complejos conteniendo los ligandos nitro y nitrito y comentar las diferencias entre ellos.

Observamos las siguientes bandas:

| Banda  | [Co(NO <sub>2</sub> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>2</sub> | [Co(ONO)(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]Cl <sub>2</sub> | Observacion                           |                               |                                         |
|--------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|
| 824.9  | Visible                                                               | Imperceptible                                            | Debida a estructura del nitrocomplejo |                               |                                         |
| 847.2  | Muy intensa                                                           |                                                          | Banda comun a ambos complejos         | Muy intensa                   | Debida a estructura del nitritocomplejo |
|        |                                                                       |                                                          |                                       |                               |                                         |
|        | 1060.8                                                                | Poco intensa                                             |                                       |                               |                                         |
|        | 1061.5                                                                |                                                          |                                       |                               |                                         |
|        |                                                                       |                                                          |                                       | Muy intensa                   |                                         |
|        | 1184.1                                                                |                                                          | Muy poco intensa                      |                               |                                         |
|        | 1227.3                                                                |                                                          |                                       |                               |                                         |
|        |                                                                       | Poco intensa                                             |                                       |                               |                                         |
|        | 1306.1                                                                | Muy intensa                                              |                                       | Banda comun a ambos complejos |                                         |
|        | 1316.9                                                                |                                                          |                                       |                               |                                         |
| 1366.5 |                                                                       |                                                          | Muy intensa                           |                               |                                         |
| 1423.3 | Intensa                                                               |                                                          | Debida a estructura del nitrocomplejo | Muy Intensa                   | Debida a estructura del nitritocomplejo |
|        |                                                                       |                                                          |                                       |                               |                                         |
|        | 1454.8                                                                | Poco intensa                                             |                                       |                               |                                         |
|        | 1455.4                                                                |                                                          |                                       |                               |                                         |
|        |                                                                       |                                                          |                                       | Intensa                       |                                         |
|        | 1618.0                                                                | Muy intensa                                              |                                       |                               | Banda comun a ambos complejos           |
|        | 1618.5                                                                |                                                          |                                       |                               |                                         |
|        |                                                                       |                                                          |                                       | Muy intensa                   |                                         |

Vemos la aparicion o desaparicion de las bandas correspondientes a uno de los complejos en el espectro del otro. Son bandas de interes las que estan en torno a los valores de 825, 1060, 1425 y 1450 cm<sup>-1</sup>.

1

20

SECADO

PESADO

RENDIMIENTO

Disolucion

Agua fria

EtOH

2.5 g complejo

25 mL H<sub>2</sub>O

Precipitacion

cristales rojos

Lavado Etanol

15g (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Co · H<sub>2</sub>O

30 mL H<sub>2</sub>O

5g CO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

en porciones

Baño hielo

porciones

H<sub>2</sub>O

muy fria

8 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%

FILTRADO

Succion

Disolucion

ñT suave

Evaporacion hasta

½ volumen

FILTRADO

sobre papel

40 mL HCl conc.

Agitacion

60 mL NH<sub>3</sub> conc

20g CO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

60 mL H<sub>2</sub>O

SECADO AIRE

PESADO

RENDIMIENTO

Disolucion

Filtrado

Baño de hielo

2 horas

3 mL HCl 6M

Disolucion

3 g NaNO<sub>2</sub>

HCl 2M

hasta pH=6.5

Frio a

10°C

Disolución T

3 g [CoCl(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>

10 mL NH<sub>3</sub> conc.

100 mL H<sub>2</sub>O

Conductancia especifica

Cristales rojos

Lavado decantacion

H<sub>2</sub>O fria

5 mL NH<sub>3</sub> ac.

Disolucion

Conductancia especifica

ENFRIADO

T amb

δT 60–70°C 20 min

δT 60–70°C 30 min

2 mL HCl conc.

hasta fin emission

CO<sub>2</sub>

Filtrado a vacio

Conductancia especifica

Disolucion

[Co(CO<sub>3</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]NO<sub>3</sub> 0.001M

Etanol

Disolucion

[CoCl(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>

0.001M

Filtrado

si turbio

Disolucion

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>

0.001M

SECADO

PESADO

RENDIMIENTO

Espectro de

Absorción

300–800 nm

Espectro de

Absorción

300–800 nm

10 mL

$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

0.01M

1.25 g complejo

12.5 mL H<sub>2</sub>O

Lavado Etanol

Baño de hielo

10 mL

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

0.01M

Filtrado

Filtrado

g/g

SECADO

PESADO

RENDIMIENTO

SECADO

PESADO

## RENDIMIENTO

Precipitado

g/g

Lavado HCl 4M

2.5 mL NH<sub>3</sub> ac.

Carbon activo

HCl conc.

hasta formacion

precipitado

Disolucion naranja

øT suave 30 min

1 mL HCl conc.

hasta fin emision

CO<sub>2</sub>

Etanol

Prensar en molde de pastilla IR

Registrar espectro IR

Filtrado

Acidificar con HCl

10 mL HCl conc.

Cristalizacion

Baño de hielo

2 g [Co(ONO)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>

gotas NH<sub>3</sub> conc.

20 mL H<sub>2</sub>O cal.

Irradiar con luz UV

30 min

OBSERVAR

OBSERVAR

OBSERVAR

Tubo

ensayo

Tubo

ensayo

Disolucion

$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Calentar

en baño de agua

Disolucion

$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

1.84 V

1.77 V

0.1 V

1.77 V

$\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}$

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2}$

$E^\circ$

$E^\circ$

$\text{NH}_3$

$\text{NH}_3$



NH<sub>3</sub>

Co<sup>+3</sup>

NH<sub>3</sub>

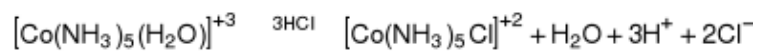
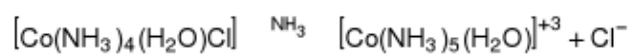
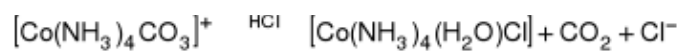
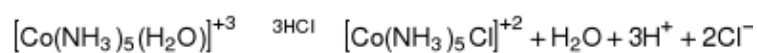
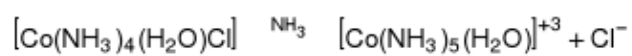
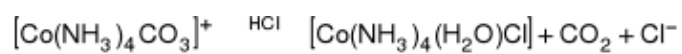
O

O

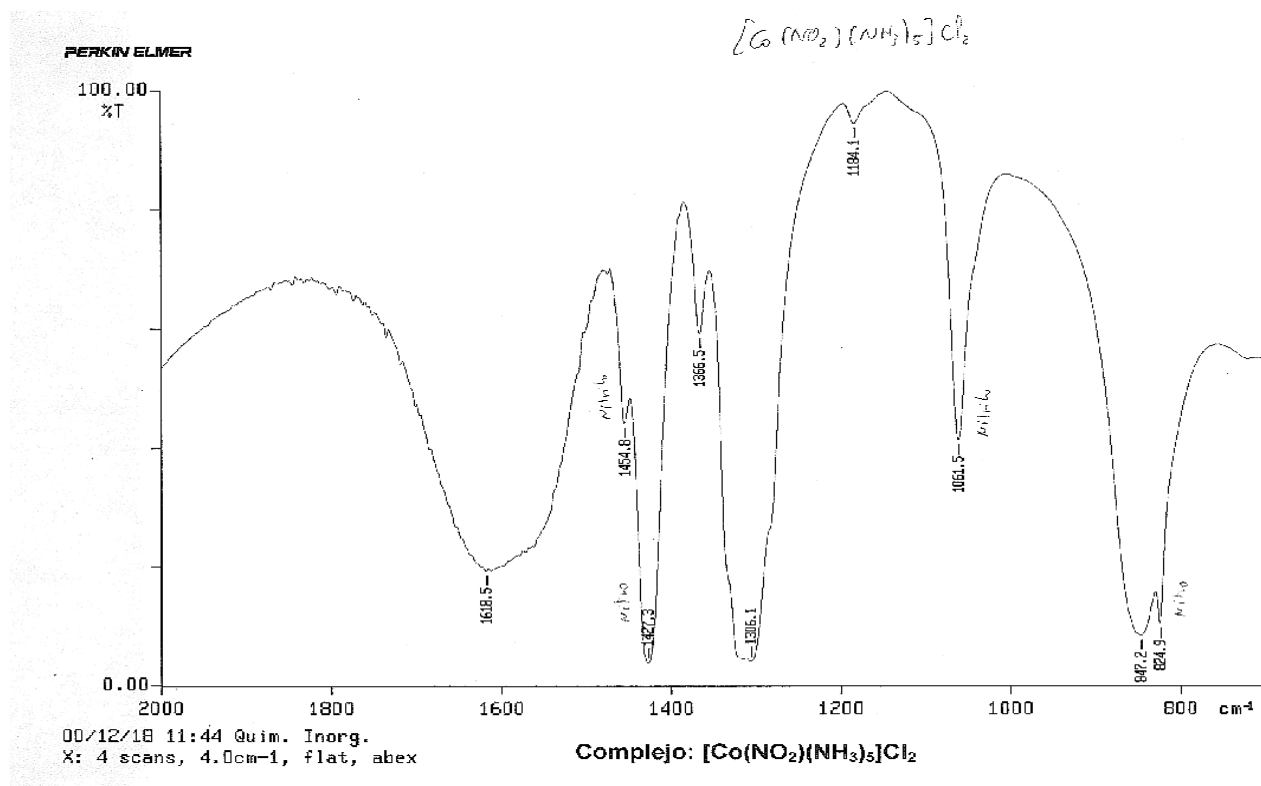
O

C

+



Molturar en mortero de agata



1 mg

de cada uno de los

complejos aislados

100 mg

KBr seco