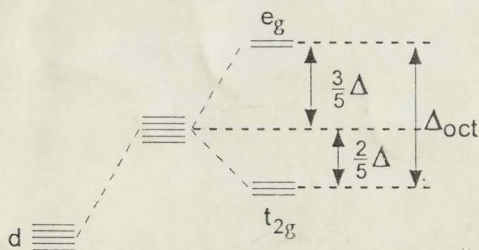


B. C. U.

III 461874

MARIA MARINESCU
DICA MARIOARA OLAR
IAELA ELENA BADEA

BAZELE CHIMIEI COORDINATIVE



EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

- 1995 -



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARA
București

Cota III 461874

Inventar 797431

Conf. Dr. DANA MARIA MARINESCU

Asist. RODICA MARIOARA OLAR

Asist. MIHAELA ELENA BADEA

114032

BAZELE CHIMIEI COORDINATIVE

LUCRĂRI PRACTICE

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

- 1995 -

Referenți științifici: Acad. prof. dr. MARIA BREZEANU
Prof. dr. ELENA CRISTUREAN

Biblioteca Centrală Universitară
BUCUREȘTI
Cota III 461 874
Inventar 797 731

MUT 695

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universității București.
Orice reproducere sau traducere, fie și parțială, precum și
contrafacerile de orice tip intră sub incidența Codului Penal.

ISBN - 973-575-054-6

CUPRINS

INTRODUCERE	5
1. ASPECTE GENERALE PRIVIND SINTEZA COMBINAȚIILOR COMPLEXE	6
2. CARACTERIZAREA GENERALĂ A COMBINAȚIILOR COMPLEXE DIN CLASA AMINELOR	9
3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR COMBINAȚII COMPLEXE DE TIP $[M(NH_3)_6]^{n+}$	12
3.1. HEXAAMINE DE Co(III) $[Co(NH_3)_6]X_3$	12
3.1.1. Clorura hexaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$	13
3.1.2. Bromura hexaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_6]Br_3$	17
3.1.3. Iodura hexaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_6]I_3$	19
3.1.4. Azotatul hexaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	21
3.2. CLORURA HEXAAMINEI DE Ni(II) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	23
4. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR COMBINAȚII COMPLEXE CU ETILENDIAMINĂ	27
4.1. COMBINAȚII COMPLEXE DE TIP $[Men_3]X_3$	28
4.1.1. Trihidratul clorurii de tris-(etilendiamină)-Co(III) $[Coen_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$	28
4.1.2. Trihidratul bromurii de tris-(etilendiamină)-Co(III) $[Coen_3]Br_3 \cdot 3H_2O$	31
4.1.3. Monohidratul clorurii de tris-(etilendiamină)-Cr(III) $[Cren_3]Cl_3 \cdot H_2O$	33
4.2. IZOMERI GEOMETRICI AI CLORURII DICLORO-BIS- (ETILENDIAMINEI) DE Co(III) $[Coen_2Cl_2]Cl$	38
5. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR ACIDOAMINE $[M(NH_3)_mX_{6-m}]$	42

5.1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR ACIDOPENTAAMINE ALE Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$)	42
5.1.1. Clorura cloropentaaminei de Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	43
5.1.2. Azotatul azotatopentaaminei de Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$	47
5.2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR DIACIDOTETRAAMINE ALE Co(III)	49
5.2.1. Clorura carbonatotetraaminei de Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$	51
5.2.2. Trihidratul sulfatului carbonatotetraaminei de Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	53
5.3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR TRIACIDOTRIAMINE $[\text{M}^{\text{tr}}\text{A}_3\text{X}_3]\text{X}_{n-3}$	56
5.3.1. Trinitrotriamina de Co(III) <i>mer</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	56
5.4. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR TETRAACIDODIAMINE $\text{M}'_{n-4}[\text{M}^{\text{tr}}\text{A}_2\text{X}_4]$	59
5.4.1. Sarea Erdmann $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	59
5.4.2. Sarea Reinecke $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	61
MICROFIȘE TOXICOLOGICE PENTRU REACTIVII UTILIZAȚI	66
1. AMONIAC	66
2. ETILENDIAMINA	67
3. ACID CLORHIDRIC	68
4. ACID AZOTIC	69
5. ACID CIANHIDRIC	70
6. ACETONĂ	71
BIBLIOGRAFIE	72

INTRODUCERE

Caietul de lucrări practice aferent disciplinei "Bazele chimiei coordinative" se adresează studenților de la secțiile Chimie, Chimie fizică (cursuri de zi și fără frecvență) și Biochimie tehnologică.

După prezentarea unor considerații generale privind sinteza combinațiilor complexe, se tratează problema obținerii combinațiilor complexe din clasa aminelor.

În capitolele 3, 4 și 5 sunt prezentate condițiile de sinteză și purificare precum și caracterizarea unui număr de 16 combinații complexe de tip hexa-, penta-, tetra-, tri- și diamină.

Caracterizarea fiecărei combinații complexe cuprinde și datele spectrelor electronice și IR, comentate în corelație cu programa cursului "Bazele chimiei coordinative".

Astfel, lucrarea nu reprezintă un simplu rețetar de lucru, ci o ilustrare a principiilor de sinteză și caracterizare a combinațiilor complexe. Acest lucru contribuie la conturarea gândirii științifice a studenților și permite inițierea acestora în cercetarea științifică în domeniul Chimiei coordinative.

1. ASPECTE GENERALE PRIVIND SINTEZA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

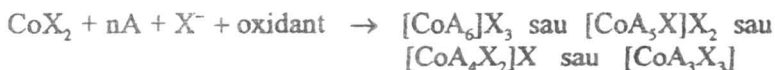
Deși sinteza unei anumite combinații complexe poate prezenta unele particularități, se pot distinge totuși o serie de metode generale de obținere a acestora, dintre care pot fi menționate:

- reacția directă dintre sarea ionului metalic și ligand;
- substituirea parțială sau totală a liganzilor din sfera de coordinare a unei combinații complexe;
- substituirea ionilor necoordinați (din sfera de ionizare).

Prima metodă, de altfel cea mai frecvent folosită pentru obținerea combinațiilor complexe poate conduce fie la un produs unic, fie la un amestec de combinații. În ultimul caz diversele specii prezente în amestec se pot separa utilizând metode variate.

În cazurile în care reacția decurge în etape, se pot izola, în condiții de lucru controlate, compuși intermediari cu compoziție chimică bine definită.

Astfel, de exemplu, în reacția dintre o sare a cobaltului(II) și o amină, în prezența unui oxidant, se poate obține, în funcție de condițiile experimentale (vezi capitolul 3) o hexa-, penta-, tetra- respectiv o triamină, conform ecuației reacției chimice:



Cel de-al doilea grup de metode poate fi reprezentat prin următoarea reacție generală:



unde L și L' reprezintă liganzi neutri. Desfășurarea unor astfel de reacții poate fi dirijată pe baza poziției liganzilor în seria spectrochimică.

În cazul combinațiilor complexe conținând liganzi diferiți de tipul $[\text{M}^{n+}\text{A}_x\text{X}_2]^{n-2}$, respectiv $[\text{M}^{n+}\text{A}_2\text{X}_2]^{n-2}$ substituția are loc în funcție de activitatea în *trans* a liganzilor.

Reacțiile de substituție din cea de-a treia categorie reprezentate prin ecuația:



nu afectează sfera de coordinare a combinației complexe. Posibilitatea obținerii pe această cale a diverselor săruri ale unui cation complex este determinată în primul rând de diferența solubilității acestora.

Pentru un cation complex dat, solubilitatea scade în general în ordinea NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} . Modificarea sferei de ionizare conduce în unele cazuri la obținerea de combinații cu grad înalt de cristalinitate (uneori monocristale) pentru care se poate determina ușor structura moleculară și cristalină prin difracție de raze X.

Pentru obținerea unei combinații complexe se impune respectarea unor condiții de reacție care, ținând seama de natura ionului metallic, de stabilitatea ligandului și a combinației complexe care se formează, pot fi prevăzute teoretic.

Dintre acestea pot fi menționate:

- raportul de combinare metal - ligand;
- concentrațiile soluțiilor de reactivi;
- ordinea de adăugare a reactivilor;
- temperatura de reacție;
- pH-ul mediului de reacție;
- natura mediului de reacție;
- timpul de reacție.

Pentru evitarea interacțiunilor (reacții de schimb) dintre ionul complex format și mediul de reacție (de exemplu reacții de acvatizare sau în general de solvatare), se recomandă folosirea unor soluții concentrate de sare a ionului metallic și de ligand.

În ceea ce privește temperatura de reacție, aceasta trebuie astfel aleasă încât să deplaseze echilibrul reacției chimice în sensul formării combinației complexe. De asemenea trebuie împiedicată descompunerea termică a liganzilor sau a combinațiilor complexe formate.

În unele cazuri, deplasarea echilibrului chimic în sensul formării unei anumite specii complexe impune realizarea unui anumit pH al mediului de reacție, care în funcție de sistemul considerat poate fi acid, bazic sau neutru.

Obținerea și stabilizarea ionului metallic într-o anumită stare de oxidare impune uneori alegerea unui anumit mediu de reacție: oxidant, reducător sau inert. În unele cazuri, pentru evitarea contactului cu oxigenul atmosferic, sintezele se desfășoară în atmosferă inertă (azot, argon, dioxid de carbon).

Alegerea unui anumit mediu de reacție este uneori necesară și în scopul evitării degradării ligandului sau a combinației complexe formate.

2. CARACTERIZAREA GENERALĂ A COMBINAȚIILOR COMPLEXE DIN CLASA AMINELOR

Combi-națiile complexe care fac parte din această categorie se caracterizează prin prezența unor legături de tipul metal - azot (M - N).

Numărul extrem de mare de combinații complexe din clasa aminelor este determinat de:

- diversitatea mare a sistemelor care pot funcționa ca liganzi prin intermediul unui atom de azot aminic;
- numărul diferit de legături metal - azot care se pot realiza într-o combinație complexă.

La rândul ei, diversitatea mare a liganzilor cu atom donator azot este determinată atât de natura scheletului la care este legat atomul de azot (de natura și numărul atomilor de care este legat atomul de azot), cât și de diferența în capacitatea coordinativă a acestor liganzi. Astfel se cunosc liganzi:

- monodentați: amoniacul (NH_3), piridina (py), etilamina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$), anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$);
- bidentați: hidrazina (N_2H_4), etilendiamina (en), propilendiamina (tn), putresceina (bn), cadaverina, hexametilendiamina, dipiridilul (dpy), fenantrolina (phen), o-fenilendiamina;
- tridentați: dietilentriamina (dien), dipropilentriamina (dpt), spermidina (3,4 tri);
- tetradentați: triilentetraamina (trien sau 2,2,2-tet), tris-(2-dimetilaminoetil)amina (Me_6trien), tris-(aminoetil)amina (trtn), tris-(aminometil)amina (tren), tripropilentetraamina (3,3,3-tet);
- pentadentați: tetraetilenpentaamina (tetren).

După numărul legăturilor metal - azot, aminele complexe pot fi împărțite în: hexa-, penta-, tetra-, tri-, di- respectiv monoamine.

Cu excepția hexaaminelor, în celelalte cazuri numărul de coordinație caracteristic ionului metalic este realizat prin coordinarea altor liganzi, dintre care cel mai frecvent molecule de apă (acvoamine) sau grupări acide (acidoamine).

Atomul de azot din molecula liganzilor menționați se caracterizează printr-o capacitate σ donoare mare, ordinea în care crește acest parametru pentru diverși atomi donori fiind: X (halogen), O, S, N, O.

Numărul și tăria legăturilor metal- azot care se formează într-un sistem dat, depinde de o serie de factori, dintre care:

- natura ionului metalic;
- natura ligandului;
- parametrii de reacție.

Natura ionului metalic influențează prin structura electronică a subnivelului d, starea de oxidare, cât și prin raza ionică a acestuia.

Natura ligandului influențează prin gradul de interacție σ , stereochimia și stabilitatea sa.

Cele mai numeroase combinații complexe din această categorie sunt acelea care conțin ca ligand amoniacul - amoniacații.

Majoritatea ionilor metalelor tranziționale formează amoniacați, cei mai stabili fiind cei ai cobaltului (III) și ai platinei (II și IV).

Combinațiile complexe care fac parte din clasa aminelor, în care amina este singurul ligand, pot aparține următoarelor tipuri generale:

- hexaamine: $[M^{n+}A_6]X_n$, respectiv $[M^{n+}(AA)_3]X_n$ unde: A - amină monodentată (amoniac); (AA) - amină bidentată (en); X - anion monovalent iar M - ionul metalic tranzițional care poate fi: M(IV) = Pt, Pd; M(III) = Co, Cr, Rh, Ir; M(II) = Fe, Co, Ni.

- tetraamine: $[M^{n+}A_4]X_n$ sau $[M^{n+}(AA)_2]X_n$ unde M(III) = Fe; M(II) = Cu, Zn, Cd, Pt, Pd.

- diamine $[MA_2]X$ unde M(I) = Cu, Ag, Au.

Combinațiile complexe, care pe lângă amină conțin în sfera de coordinare și un ligand anionic, se numesc acidoamine. Ele aparțin următoarelor tipuri generale:

- acidopentaamine: $[M^{n+}A_5X]X_{n-1}$ unde M(IV) = Pt și M(III) = Cr, Co, Rh, Ir, Ru.

- diacidotetraamine: $[M^{n+}A_4X_2]X_{n-2}$ respectiv $[M^{n+}(AA)_2X_2]X_{n-2}$ unde $M(IV) = Pt$ și $M(III) = Cr, Co, Rh, Ir, Ru$.

- triacidotriamine: $[M^{n+}A_3X_3]X_{n-3}$ unde $M(IV) = Pt$ și $M(III) = Cr, Co, Ir$.

- tetraacidodiamine: $[M^{n+}A_2X_4]X_{n-4}$ respectiv $[M^{n+}(AA)X_4]X_{n-4}$ unde $M(IV) = Pt$ și $M(III) = Cr, Co$.

- pentaacidomonoamine: $M'[M^{n+}AX_5]$ unde $M(IV) = Pt$ și M' este un cation monovalent.

Combinățiile complexe care conțin în sfera de coordinare și molecule de apă în afară de ligandul amină, se numesc acvoamine și se obțin de obicei în mediu apos. Mai frecvent se formează acvopentaamine $[M^{n+}A_5OH_2]X_n$ și acvotetraamine $[M^{n+}A_4(OH_2)_2]X_n$ respectiv $[M^{n+}(AA)_2(OH_2)_2]X_n$.

În cele ce urmează vor fi descrise metodele de obținere ale câtorva combinații complexe din categoriile menționate.

3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR COMBINAȚII COMPLEXE DE TIP $[M(NH_3)_6]^{m+}$

Generalități

Amoniacul, practic cel mai uzual ligand monodentat cu atom donor azot, formează numai legături σ cu ionii metalici, ale căror energii se extind pe un domeniu considerabil, de la foarte slabe cu cationii metalelor alcaline și alcalino-pământoase la foarte puternice cu ionii Co(III) și Ru(III).

În soluție apoasă amoniacul, ca și cele mai multe amine are un caracter bazic existând în general o competiție pentru coordinarea la ionul metalic între perechea de electroni localizată pe atomul de oxigen (OH^- sau H_2O) și perechea de electroni localizată pe atomul de azot. Această competiție poate fi evitată într-o oarecare măsură prin utilizarea sistemelor neapoase sau a aminelor libere ca solvent.

Numărul de coordinație maxim șase este adesea realizat în aminele complexe ale metalelor tranziționale când ruta sintetică prevede utilizarea unui exces de ligand fie în stare gazoasă, soluție apoasă sau lichid anhidru. În cazul ligandului amoniac pe lângă folosirea acestuia în exces mai este necesară prezența catalizatorilor pentru formarea unor specii cum sunt $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ sau $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$.

3.1. HEXAAMINE DE Co(III) $[Co(NH_3)_6]X_3$

Principiul metodei de sinteză

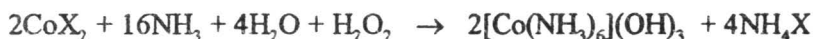
Sărurile hexaaminei de Co(III), $[Co(NH_3)_6]X_3$ ($X = Cl, Br, I, NO_3$), se pot obține prin reacția directă dintre sărurile de Co(II) și amoniac în prezența unui oxidant. Drept oxidant al cobaltului se poate folosi aerul atmosferic, H_2O_2 , o soluție de iod, $KMnO_4$, PbO_2 sau $NaClO_2$ (cloritul de sodiu a fost introdus ca oxidant în sinteza combinațiilor complexe ale cobaltului (III) în laboratorul de chimie anorganică al Facultății de Chimie).

În sinteza acestor combinații este preferată metoda care folosește apa oxigenată ca agent oxidant, deoarece excesul de reactiv se poate îndepărta ușor din sistem prin încălzire pe baie de apă și în plus nu se obțin produși de reducere nedorți.

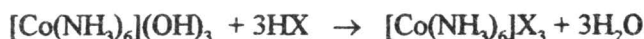
Transformarea ionului acidopentaamină al Co(III), care se formează inițial, în hexaamină se realizează prin încălzire cu exces de soluție amoniacală. În variantele care folosesc alți agenți oxidanți decât aerul, reacția are loc în prezența unui catalizator, cum este cărbunele activ sau ionul diaminoargentic. Bjerum a arătat că rolul cărbunelui activ este de a elimina reacțiile secundare, în special cele care conduc la formarea de acidopentaamine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]X_2$ și acvopentaamine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]X_3$.

Reacții chimice

Sinteza combinațiilor complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]X_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$) se poate realiza prin oxidarea Co(II) cu apă oxigenată în prezența unui amestec tampon format din halogenură de amoniu și soluție concentrată de amoniac, utilizând drept catalizator cărbune activ. Ecuația globală a proceselor chimice care au loc este următoarea:



Prin neutralizare cu acidul HX diluat se obține sarea hexaamini de cobalt (III):



3.1.1. Clorura hexaamini de Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 250 ml
1 pahar Erlenmeyer 250 ml
pâlnie filtrare
cilindru gradat 10 ml
pipetă
baghete sticlă
cristalizor
baie de apă

Reactivi

clorură de cobalt(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
clorură de amoniu NH_4Cl
soluție de amoniac 25%
soluție de apă oxigenată 30%
soluție de acid clorhidric 2N
cărbune activ
alcool etilic

pâlnie Büchner și trompă de vid
termometru 0 - 100°C
hârtie de filtru
hârtie de pH

Mod de lucru

La soluția obținută prin dizolvarea a 2,5 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în cantitatea minimă de apă se adaugă o soluție tampon, obținută prin dizolvarea a 1,5 g NH_4Cl în 10 ml soluție de amoniac 25%. Peste amestecul de reacție se adaugă 0,5 g cărbune activ fin divizat.

Masa de reacție de culoare brună se răcește la gheață și se tratează cu 2 ml perhidrol (în picătură) menținându-se în continuare la rece aproximativ 15 minute pentru definitivarea oxidării (timp în care se separă o substanță de culoare brun închis). Excesul de perhidrol se elimină prin încălzire pe baie de apă până când nu se mai degajă bule de oxigen. Amestecul de reacție se răcește la temperatura camerei și se neutralizează cu acid clorhidric diluat. Este necesar un control riguros al pH-ului mediului de reacție pentru a evita formarea cloropentaamnei, conform ecuației reacției chimice:



În mediu acid echilibrul reacției se deplasează spre dreapta.

După răcire, substanța depusă se filtrează pe o pâlnie obișnuită, folosind hârtie de filtru cu pori mici. Pe filtru rămâne hexaamină impurificată cu cărbune iar în filtrat trec produșii secundari ai reacției (în special compuși polinucleari ai Co(III) care se colectează în sticla cu resturi de cobalt).

Pentru separarea hexaamnei de cărbune, se tratează reziduul rămas pe pâlnie cu 5 ml apă fierbinte. Spălarea se repetă de câteva ori cu cantități mici de apă (1 ml) până la un volum total al soluției de maxim 10 ml. Soluția obținută se răcește la gheață până cristalizează hexaamina în toată masa. Se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu alcool etilic.

Observație! Nu este recomandată concentrarea la cald a soluției apoase de hexaamină de cobalt, deoarece în aceste condiții au loc reacții secundare cu formare de aducți dinucleari cu dioxigen.

Purificarea $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Hexaamina astfel obținută este impurificată în special cu pentaamină care se poate îndepărta prin recristalizare. Recristalizarea hexaaminei se face din apă.

În acest scop se dizolvă 1 g de compus în 20 ml apă fierbinte (80°C) iar soluția caldă se filtrează pentru a separa hexaamina de reziduurile insolubile. Filtratul se răcește iar cristalele de hexaamină, de culoare galben - orange se filtrează la vid, se spală cu alcool și se usucă în aer.

Caracterizarea $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Combinăția complexă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ și anioni clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de $432 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

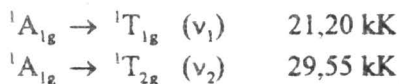
Prezența anionilor clorură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de AgNO_3 când precipită la rece AgCl .

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[\text{Ar}]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[\text{Co(III)N}_6]$.

Așa cum se știe numai ligandul F^- stabilizează Co(III) într-o configurație tip spin maxim, în $[\text{CoF}_6]^{3-}$, toți ceilalți liganzi determinând adoptarea configurației tip spin minim t_{2g}^6 a Co(III) în câmp octaedric.

Prin urmare hexaamina este o specie octaedrică a Co(III) fiind caracterizată prin termenul fundamental $^1A_{1g}$. Teoretic, momentul magnetic μ_{ef} (300°C) ar trebui să fie zero; experimental, acesta are valoarea de aproximativ 0,4 MB datorită cuplării spin - orbită.

Spectrul electronic. Pentru această configurație, teoria prevede două tranziții d - d permise de spin dar interzise Laporte (octaedrul având centru de simetrie) de la termenul fundamental $^1A_{1g}$ la termenii excitați $^1T_{1g}$ și $^1T_{2g}$:



În plus, se mai poate observa o bandă de intensitate slabă la 13,0 kK atribuită tranziției interzise de spin $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$.

Energiile acestor tranziții sunt date de relații semiempirice funcție de parametrul de scindare $10Dq$ și parametrii Racach B și C:

$$E[{}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}] = 10Dq - C + 86B^2/10Dq$$

$$E[{}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}] = 10Dq + 16B - C + 2B^2/10Dq$$

$$E[{}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}] = 10Dq - 3C + 50B^2/10Dq$$

Este necesar să se observe trei tranziții pentru a calcula valorile parametrilor $10Dq$, B și C. Dacă se observă numai cele două benzi permise de spin se calculează în mod obișnuit numai $10Dq$ și B presupunând că $C = 4B$.

În figura 1 se prezintă spectrul electronic al clorurii hexaaminei de cobalt(III) înregistrat cu tehnica reflexiei difuze, în domeniul 300 - 700 nm.

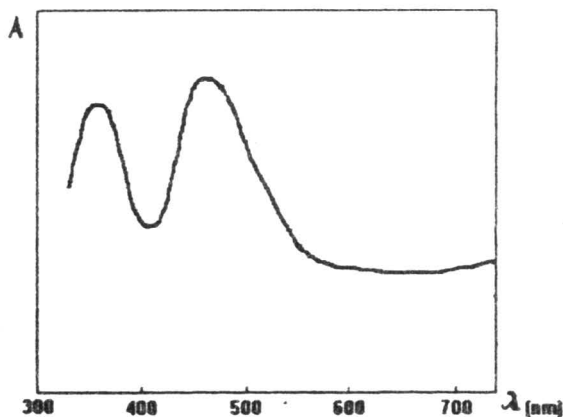


Fig. 1. Spectrul electronic al $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Spectrul IR. Având în vedere că spectrele IR ale combinațiilor complexe oferă informații asupra naturii liganzilor și atomilor donori, spectrul IR al clorurii hexaaminei de Co(III) a fost interpretat în scopul atribuirii benzilor de absorbție diferitelor moduri de vibrație ale moleculei de amoniac și vibrației de întindere a legăturii Co - N.

În tabelul 1 se prezintă atribuirile benzilor de absorbție din spectrele IR ale $[Co(NH_3)_6]X_3$ (X = Cl, Br, I).

Tabelul 1. Spectre IR (cm^{-1})

Compusul	$\nu(\text{NH}_3)$	$\delta_a(\text{NH}_3)$	$\delta_s(\text{NH}_3)$	$\rho_r(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{Co-N})$
NH_3	3414	1628	950	-	-
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3070	1603	1325	818	493
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	3120	1578	1318	797	502
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$	3150	1590	1323	792	513

Prin compararea energiei diferitelor moduri de vibrație ale moleculei de amoniac în stare liberă și coordinată se constată deplasări spre numere de undă mai mici ale vibrațiilor de întindere $\nu(\text{NH}_3)$ și de deformare $\delta_a(\text{NH}_3)$; în urma stabilirii legăturilor Co - N, energiile legăturilor N - H se micșorează.

În spectrele celor trei combinații complexe apare la numere de undă mici o bandă nouă, atribuită vibrației de valență a legăturii Co - N (aproximativ 500 cm^{-1}).

3.1.2. Bromura hexaamnei de Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 250 ml
 1 pahar Erlenmeyer 250 ml
 pâlnie filtrare
 cilindru gradat 10 ml
 pipetă
 baghete sticlă
 cristalizor
 baie de apă
 pâlnie Büchner și trompă de vid
 termometru 0 - 100°C
 hârtie de filtru
 hârtie de pH

Reactivi

carbonat de cobalt(II) CoCO_3 ,
 cărbune activ
 soluție de amoniac 25%
 soluție de apă oxigenată 30%
 soluție de acid bromhidric 45%

Mod de lucru

Bromura hexaaminei de Co(III) se prepară în același mod ca și derivatul clorură. În lipsa bromurii de cobalt se poate folosi carbonatul de cobalt, care prin tratare cu acid bromhidric formează bromura chiar în mediul de reacție.

Se tratează 2,4 g carbonat de cobalt solid cu 10 ml HBr 45%.

După încetarea efervescentei, se adaugă 0,2 g cărbune activ și 12 ml soluție concentrată de amoniac.

Amestecul astfel obținut se răcește la gheață și se adaugă treptat 2 ml perhidrol, menținându-se în continuare la rece 15 minute. Pentru eliminarea excesului de perhidrol acesta se încălzește pe baie de apă. După răcire, amestecul de hexaamină și cărbune se filtrează și se spală cu foarte puțină apă rece pentru eliminarea compușilor polinucleari.

Reziduul rămas pe filtrul cu pori mici se spală cu apă caldă acidulată cu puțin HBr, până când filtratul trece slab colorat. Soluția conținând bromura hexaaminei de Co(III) se încălzește pe baie de apă și se adaugă HBr. Prin răcirea soluției la gheață apar cristale de culoare galben-închis în toată masa. Acestea se filtrează și se spală cu puțină apă răcită la gheață.

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

Se recrystalizează din apă asemănător clorurii hexaaminei. Se usucă în etuvă la 100°C .

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

Combinăția complexă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ și anioni bromură. Prezența anionilor bromură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de AgNO_3 când precipită la rece AgBr .

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[\text{Ar}]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[\text{Co}(\text{III})\text{N}_6]$.

Spectrul electronic al derivatului bromură se interpretează la fel cu cel al derivatului clorură deoarece conține același cromofor $[\text{Co}(\text{III})\text{N}_6]$.

Spectrul IR a fost comentat anterior.

3.1.3. Iodura hexaaminei de Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 250 ml
1 pahar Erlenmeyer 250 ml
pâlnie filtrare
cilindru gradat 10 ml
pipetă
baghete sticlă
cristalizor
baie de apă
pâlnie Büchner și trompă de vid
termometru 0 - 100°C
hârtie de filtru
hârtie de pH

Reactivi

carbonat de cobalt(II) CoCO_3
iodură de amoniu NH_4I
soluție de amoniac 25%
soluție de apă oxigenată 30%
soluție de acid iodhidric conc.
cărbune activ
clorura hexaaminei de Co(III)
iodură de potasiu/sodiu KI/NaI
alcoool etilic

Mod de lucru

Iodura hexaaminei de Co(III) poate fi obținută prin două metode:

- reacția directă dintre o sare de Co(II) (tratată cu HI) și amoniac, folosind ca oxidant perhidrolul (metoda 1):

- reacția de dublu schimb dintre clorura hexaaminei de Co(III) și iodură de potasiu (metoda 2). Această metodă se bazează pe diferența de solubilitate dintre clorura hexaaminei și respectiv iodura hexaaminei. În comparație cu prima metodă aceasta este rapidă, comodă și eficientă dar se poate utiliza numai dacă există la dispoziție clorura hexaaminei de Co(III).

Metoda 1. Se tratează 2,75 g CoCO_3 cu o soluție concentrată de HI, adăugată treptat, până când încetează efervescența. Se încălzește ușor amestecul de reacție pentru a îndepărta dioxidul de carbon format. Se adaugă apoi 12 ml soluție de amoniac 25% conținând 10 g NH_4I și 0,5 g cărbune activ fin mojarat.

Soluția se răcește la gheață și se adaugă în porțiuni mici 2 ml perhidrol. După ce soluția a stat câteva minute la rece, se elimină excesul de perhidrol prin încălzire pe baie de apă.

Soluția caldă se neutralizează apoi cu HI diluat, controlând cu grijă pH-ul. Prin răcirea amestecului de reacție astfel obținut se depune iodura hexaaminei de Co(III) impurificată cu cărbune activ.

Se filtrează pe hârtie cu pori mici, pe filtru rămânând hexaamina impurificată. Pentru extragerea acesteia se spală pe filtru cu apă caldă până când filtratul trece incolor.

Filtratul se încălzește pe baie de apă și se adaugă cu picătura HI conc., până în momentul în care începe separarea hexaaminei (soluția se tulbură).

Prin răcire la gheață, hexaamina cristalizează în masă. Se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu alcool etilic. Se prezintă sub formă de cristale galben-maronii.

Metoda 2. Se dizolvă 2 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ în cantitatea minimă de apă (la 20°C). Se filtrează în cazul în care soluția nu este limpede. La aceasta se adaugă la rece o soluție de iodură alcalină (5 g KI sau 4 g NaI dizolvate în 40 ml apă).

Amestecul se încălzește pe baie de apă pentru a dizolva cristalele de iodură a hexaaminei care s-au depus (dacă dizolvarea nu este totală se mai adaugă apă).

Se filtrează la cald iar din filtratul galben-mariniu se separă prin răcire cristalele aciculare de iodură a hexaaminei care se filtrează la vid și se spală de câteva ori cu apă rece și final cu alcool etilic.

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

Iodura hexaaminei de cobalt se purifică prin recristalizare din apă.

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

Combinăția complexă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ și anioni iodură. Prezența anionilor iodură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de AgNO_3 când precipită la rece AgI.

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[\text{Ar}]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[\text{Co}(\text{II})\text{N}_6]$.

Spectrul electronic al derivatului iodură se interpretează la fel cu cel al derivatului clorură deoarece conține același cromofor $[\text{Co}(\text{III})\text{N}_6]$.

Spectrul IR a fost comentat anterior.

3.1.4. Azotatul hexaamini de Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 250 ml
1 pahar Erlenmeyer 250 ml
pâlnie filtrare
cilindru gradat 10 ml
pipetă
baghete sticlă
cristalizor
baie de apă
pâlnie Büchner și trompă de vid
termometru 0 - 100°C
hârtie de filtru
hârtie de pH

Reactivi

azotat de cobalt(II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
azotat de amoniu NH_4NO_3
soluție de amoniac 25%
soluție de apă oxigenată 30%
soluție de acid azotic 2 N
cărbune activ
clorura hexaamini de Co(III)
alcool etilic
soluție de AgNO_3 2%

Mod de lucru

Azotatul hexaamini de Co(III) poate fi obținut prin două metode:

- reacția directă dintre azotatul de Co(II) și amoniac, folosind ca oxidant perhidrolul (metoda 1);

- reacția de dublu schimb dintre clorura hexaamini de Co(III) și acid azotic diluat (metoda 2). Această metodă se bazează pe diferența de solubilitate dintre clorura hexaamini și respectiv azotatul hexaamini. În comparație cu prima metodă aceasta este rapidă, comodă și eficientă dar se poate utiliza numai dacă avem la dispoziție clorura hexaamini de Co(III).

Metoda 1. La soluția obținută prin dizolvarea a 2,7 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în cantitatea minimă de apă, se adaugă o soluție tampon obținută prin dizolvarea a 2,2 g NH_4NO_3 în 5 ml soluție de amoniac 25%. Se adaugă 0,2 g cărbune activ fin mojarat.

Amestecul de reacție se răcește la gheață și se adaugă în porțiuni mici 2 ml perhidrol. După ce soluția a stat câteva minute la rece, se elimină excesul de perhidrol prin încălzire pe baie de apă.

Soluția caldă se neutralizează apoi cu HNO_3 diluat, controlând cu grijă pH-ul. Se răcește amestecul de reacție astfel obținut, când se depune azotatul hexaamini de Co(III) impurificat cu cărbune activ.

Se filtrează pe hârtie cu pori mici, pe filtru rămânând hexaamina impurificată. Pentru separarea hexaamini de cărbune, rezidul de pe filtru se spală cu cantități mici de apă caldă acidulată cu acid azotic până când se dizolvă complet hexaamina (filtratul trece incolor).

Soluția conținând hexaamina se încălzește pe baie de apă și se tratează cu acid azotic diluat până în momentul în care începe cristalizarea acesteia.

Prin răcire la gheață, hexaamina cristalizează în toată masa. Se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu alcool etilic obținându-se în final un precipitat cristalin de culoare galbenă.

Metoda 2. Soluția concentrată obținută prin dizolvarea a 2 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ în cantitatea minimă de apă (la 20°C) se încălzește pe baie de apă la $70\text{-}80^\circ\text{C}$ și se tratează cu acid azotic diluat în picătură până la apariția primelor cristale.

Amestecul de reacție astfel obținut se răcește la gheață și astfel cristalizează în toată masa azotatul hexaamini de cobalt (III).

Se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu acid azotic diluat până la îndepărtarea ionilor clorură (reacție negativă cu azotat de argint).

Final, se spală cu alcool etilic 96% pentru îndepărtarea HNO_3 și uscarea precipitatului.

Purificarea $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$

Azotatul hexaamini de cobalt se purifică prin recristalizare din apă.

Caracterizarea $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$

Comparația complexă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ și anioni azotat.

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[\text{Ar}]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[\text{Co}(\text{III})\text{N}_6]$.

Spectrul electronic al derivatului azotat se interpretează la fel cu cel al derivatului clorură deoarece conține același cromofor $[\text{Co}(\text{III})\text{N}_6]$.

Spectrul IR conține benzile de absorbție atribuite modurilor de vibrație ale moleculei de amoniac și legăturii Co - N. În plus, apar benzile de absorbție caracteristice anionului azotat necoordinat la 1350 cm^{-1} (ν_3) și la 815 cm^{-1} (ν_2).

3.2. CLORURA HEXAAMINEI DE Ni(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Principiul metodei de sinteză

Clorura hexaaminei de Ni(II) se obține prin reacția directă dintre clorura de nichel și amoniac.

La soluția obținută prin dizolvarea unei cantități de clorură de nichel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) în cantitatea minimă de apă se adaugă o soluție concentrată de amoniac până la dizolvarea precipitatului format inițial ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ și eventual alte impurități). În cazul în care soluția nu devine limpede, se filtrează.

Se trece apoi prin soluție un curent de aer timp de 30 - 40 minute, pentru a oxida impuritățile de cobalt. Cea mai simplă instalație care se poate utiliza în acest scop este formată dintr-un balon (rotund sau conic) astupat cu un dop prin care intră două tuburi de sticlă. Tubul mai scurt se leagă la o trompă de vid iar celălalt intră în masa de lichid, permițând barbotarea aerului prin soluție.

La soluția obținută după filtrare se adaugă o soluție tampon care conține volume egale de soluție concentrată de amoniac și de clorură de amoniu. Pentru precipitarea completă a hexaaminei de Ni(II) la fiecare 4g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se adaugă 10 ml soluție tampon.

Reacții chimice

Clorura de nichel reacționează cu amoniacul în prezență de clorură de amoniu, la rece, conducând la formarea hexaaminei de Ni(II) conform ecuației reacției chimice:



Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 250 ml
cilindru gradat 10 ml
baghete sticlă
pâlnie Büchner și trompă de vid

Reactivi

clorură de nichel(II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
soluție de amoniac 25%
clorură de amoniu NH_4Cl
alcool etilic 96%

Mod de lucru

La o soluție obținută prin dizolvarea a 1 g clorură de nichel(II) se adaugă o soluție tampon obținută prin dizolvarea a 3 g clorură de amoniu în 15 ml soluție de amoniac 25%. Precipitatul depus, de culoare violet deschis, se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu o soluție care conține alcool etilic și amoniac 25% în proporție de 1 : 1 iar final cu alcool etilic 96%.

Observație! Deoarece hexaamina de nichel(II) se descompune ușor prin încălzire, uscarea trebuie să se facă cu precauție la o temperatură care să nu depășească 40°C. Se păstrează în vase parafinate.

Caracterizarea $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Combinarea complexă $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ este un compus de tip electrolit 1 : 2 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ și anioni clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de $\sim 250 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Prezența anionilor clorură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de AgNO_3 când precipită la rece AgCl .

Această combinație conține ionul de Ni(II) cu configurația $[\text{Ar}]3d^8$ în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[\text{Ni}(\text{II})\text{N}_6]$. Configurația Ni(II) în câmp octaedric este $t_{2g}^6e_g^2$, prin urmare hexaamina este o specie paramagnetică având un moment magnetic de $\sim 3,2$ MB. Termenul fundamental fiind ${}^3A_{2g}$ nu apare contribuție orbitală la valoarea momentului magnetic, în schimb apare contribuția cuplării spin - orbită λ la valoarea lui g : $g = 2(1 - 4\lambda/\Delta)$ și implicit al lui μ_{eff} .

Spectrul electronic. Pentru această configurație, teoria prevede trei tranziții d - d permise de spin dar interzise Laporte (octaedrul având centru de simetrie) de la termenul fundamental ${}^3A_{2g}$ la termenii excitați ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(\text{F})$ și ${}^3T_{1g}(\text{P})$:

${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	(v_1)	10,75 kK
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$	(v_2)	17,50 kK
${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$	(v_3)	28,20 kK

Energiile acestor tranziții sunt date de relații semiempirice funcție de parametrul de scindare $10Dq$ și parametrul Racach:

$$E[{}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}] = 10Dq$$

$$E[{}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)] = 1/2(15B + 30Dq) - 1/2[(15B - 10Dq)^2 + 12B \cdot 10Dq]^{1/2}$$

$$E[{}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)] = 1/2(15B + 30Dq) + 1/2[(15B - 10Dq)^2 + 12B \cdot 10Dq]^{1/2}$$

Este necesar să se observe cel puțin două tranziții pentru a putea calcula valorile parametrilor $10Dq$ și B . Pentru această combinație complexă valoarea parametrului de scindare $10Dq$ este de 10,75 kK iar parametrul Racach B este 0,89 kK.

Fiind cunoscută valoarea parametrului de repulsie interelectronică pentru ionul liber B_0 de 1,041 kK se ajunge la o valoare a parametrului nefelauxetic $\beta = B/B_0$ de 0,86 pentru hexaamina de nichel. Valoarea apropiată de unitate a lui β sugerează o interacție predominant ionică a $Ni(II)$ cu atomii de azot din amoniac, aceasta fiind în concordanță cu poziția amoniacului în seria nefelauxetică.

În figura 2 se prezintă spectrul electronic al clorurii hexaamini de nichel(II) înregistrat cu tehnica reflexiei difuze, în domeniul 300 - 1100 nm.

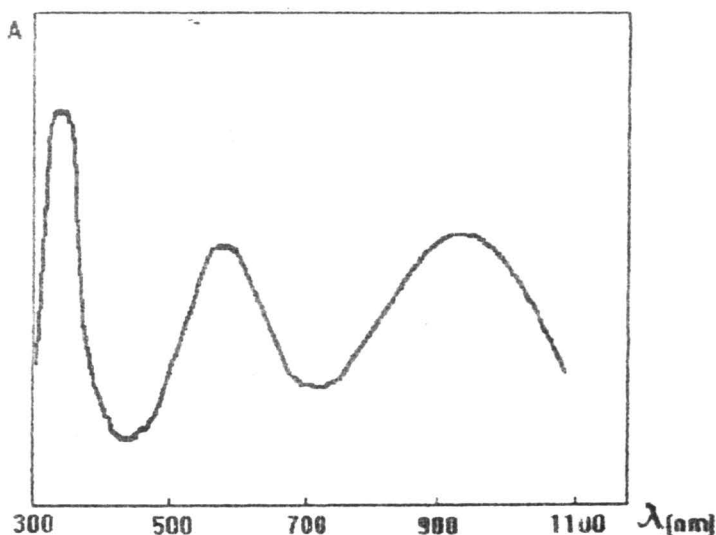


Fig. 2. Spectrul electronic al $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

Spectrul IR. În spectrul IR al clorurii hexaaminei de Ni(II) au fost puse în evidență benzi de absorbție caracteristice diferitelor moduri de vibrație ale moleculei de amoniac coordinate și vibrației de întindere a legăturii Ni - N.

În tabelul 2 se prezintă atribuirile benzilor de absorbție din spectrul IR al $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ comparativ cu cele ale moleculei de amoniac necoordinate.

Tabelul 2. Spectre IR (cm^{-1})

Compusul	$\nu(\text{NH}_3)$	$\delta_d(\text{NH}_3)$	$\delta_s(\text{NH}_3)$	$\rho_r(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{Ni-N})$
NH_3	3414	1628	950	-	-
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	3070	1603	1325	818	410

Se poate observa cu ușurință deplasarea benzilor de absorbție proprii moleculei de amoniac în urma coordinării la ionul de Ni(II), modurile de vibrație fiind alterate în urma interacției noi stabilite cu ionul metalic.

4. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR COMBINAȚII COMPLEXE CU ETILENDIAMINĂ

Generalități

Etilendiamina (1,2-diaminoetanul) se cunoaște atât în formă anhidră cât și într-o formă monohidratată. Ambele forme sunt lichide care fumează în aer la temperatura camerei.

Ligandul liber și sărurile sale pot adopta două configurații, *trans* și *gauche (cis)*, între care există o diferență de energie de $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Etilendiamina funcționează în cele mai multe cazuri ca ligand bidentat formând cicluri chelate de 5 atomi; cu toate acestea, se cunosc și combinații complexe în care aceasta se întâlnește ca ligand monodentat sau în punte.

Combinațiile complexe în care etilendiamina funcționează ca ligand de tip chelat au reprezentat majoritatea exemplelor pe care s-au bazat teoria coordinației a lui Werner și celelalte teorii ale legăturii chimice în combinațiile complexe. Combinațiile complexe ale acestui ligand cu Co(III) au fost studiate de Alfred Werner iar dedublarea în enantiomeri a izomerului $\text{cis-}[\text{Coen}_2\text{ClNH}_3]^{2+}$ a fost factorul cel mai important în stabilirea stereochemiei octaedrice a combinațiilor cu număr de coordinație șase.

Etilendiamina este un ligand σ donor foarte bun, creând în general un câmp puternic. Se cunosc combinații complexe conținând una, două sau maximum trei molecule din acest ligand. Datorită unor efecte energetice suplimentare care însoțesc formarea combinațiilor complexe cu liganzi polidentari (efectul de chelare), stabilitatea compușilor formați în cazul etilendiaminei este mai mare decât aceea a combinațiilor asemănătoare conținând amoniac. Acest lucru explică de asemenea faptul că astfel de combinații se obțin relativ ușor prin reacția directă între o sare a metalului și ligand.

Câteva tipuri generale de combinații complexe cu etilendiamină sunt următoarele:

- $[\text{Men}_3]^{n+}$ unde $\text{M(III)} = \text{Co, Cr, Rh, Ru}$

$\text{M(II)} = \text{Ni, Zn, Ru, Cu}$

- $[\text{Men}_2]^{2+}$ unde $\text{M(II)} = \text{Ni, Cu, Pd, Pt}$

- $[\text{Men}_2\text{X}_2]^{n+}$ unde $\text{M(III)} = \text{Co, Cr}$

$\text{M(II)} = \text{Ni, Pt}$

Combinațiile care se încadrează în primul tip general precum și izomerii *cis* ai combinațiilor $[\text{Men}_2\text{X}_2]^{n+}$ prezintă izomerie optică datorită asimetriei moleculare și au fost dedublați în enantiomeri.

4.1. COMBINAȚII COMPLEXE DE TIP $[\text{Men}_3]\text{X}_3$

Din acest tip general de combinații complexe tris-(etilendiamină)- M(III) fac parte combinațiile: $[\text{Coen}_3]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) și $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3$, a căror preparare și caracterizare va fi discutată în cele ce urmează.

4.1.1. Trihidratul clorurii de tris-(etilendiamină)- Co(III)



Principiul metodei

Metoda se bazează pe reacția directă dintre clorura de cobalt (II) și etilendiamină în soluție apoasă acidulată cu acid clorhidric (raport molar 1 $\text{Co} : 3 \text{en}$) în prezența apei oxigenate ca oxidant al Co(II) la Co(III) .

Reacții chimice

Ecuția reacției globale de obținere a clorurii de tris-(etilendiamină)- Co(III) este următoarea:



Materiale și reactivi

Materiale

1 pahar Berzelius 250 ml
1 pahar Erlenmeyer 250 ml
pâlnie filtrare
cilindru gradat 10 ml
pipetă
baghete sticlă
pâlnie Büchner și trompă de vid
cristalizor
baie de apă
hârtie de filtru
termometru 0 - 100° C

Reactivi

clorură de cobalt(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
etilendiamină 100% ($d = 0,899$)
soluție apă oxigenată 30%
soluții acid clorhidric 37% și 20%
alcool etilic 96%

Mod de lucru

La soluția obținută prin dizolvarea a 2,4 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 7,5 ml apă se adaugă treptat o soluție de etilendiamină 30% neutralizată cu HCl 20% (6,2 ml etilendiamină 30% se neutralizează cu 1,7 ml HCl 20%). Soluția obținută se răcește la gheață și se oxidează apoi cu 2 ml perhidrol lăsând amestecul de reacție în continuare la gheață timp de 20 minute.

Excesul de perhidrol se elimină prin încălzirea soluției pe baie de apă. Soluția se evaporă în continuare până ce volumul se reduce la 2 ml.

Amestecul de reacție astfel obținut se răcește și se adaugă treptat 3 ml alcool etilic conținând 1,5 ml acid clorhidric concentrat, când se separă cristalele galbene ale cristalohidratului $[\text{Coen}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Acestea se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu puțină apă și apoi cu alcool etilic.

Observație! Se lucrează la nișe, etilendiamina fiind toxică.

Purificarea $[\text{Coen}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Trihidratul clorurii de tris-(etilendiamină)-Co(III) se purifică prin recristalizare din apă.

Caracterizarea $[\text{Coen}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Comparația complexă $[\text{Coen}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[\text{Coen}_3]^{3+}$ și anioni clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de $\sim 420 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Prezența anionilor clorură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de AgNO_3 când precipită la rece AgCl .

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[\text{Ar}]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[\text{Co(III)}\text{N}_6]$.

Ionul metalic Co(III) este prezent în configurație tip spin minim t_{2g}^6 , fiind caracterizată prin termenul fundamental $^1A_{1g}$. Teoretic, momentul magnetic μ_{ef} (300°C) ar trebui să fie zero; experimental, acesta are valoarea de aproximativ 0,4 MB datorită cuplării spin - orbită.

Spectrul electronic. Pentru această configurație, teoria prevede două tranziții d - d permise de spin dar interzise Laporte (octaedrul având centru de simetrie) de la termenul fundamental $^1A_{1g}$ la termenii excitați $^1T_{1g}$ și $^1T_{2g}$:

$$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g} \quad (\nu_1) \quad 21,55 \text{ kK}$$

$$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g} \quad (\nu_2) \quad 29,60 \text{ kK}$$

În plus, se mai poate observa o bandă de intensitate slabă la 13,7 kK atribuită tranziției interzise de spin $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$.

Energiile acestor tranziții sunt date de relații semiempirice funcție de parametrul de scindare $10Dq$ și parametrii Racach B și C:

$$E[^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}] = 10Dq - C + 86B^2/10Dq$$

$$E[^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}] = 10Dq + 16B - C + 2B^2/10Dq$$

$$E[^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}] = 10Dq - 3C + 50B^2/10Dq$$

Este necesar să se observe trei tranziții pentru a calcula valorile parametrilor $10Dq$, B și C. Dacă se observă numai cele două benzi permise de spin se calculează în mod obișnuit numai $10Dq$ și B presupunând că $C = 4B$.

În figura 3 se prezintă spectrul electronic al $[\text{Coen}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ înregistrat cu tehnica reflexiei difuze, în domeniul 300 - 700 nm.

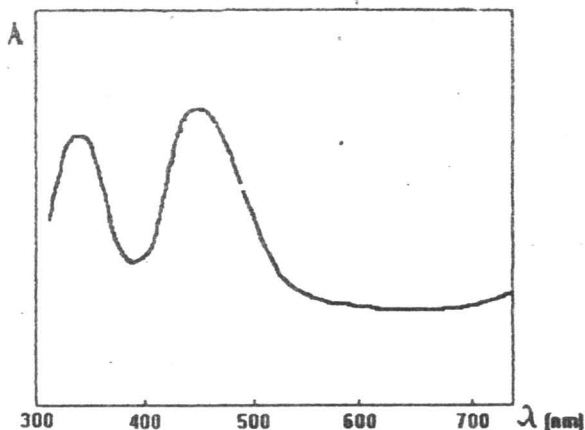


Fig. 3. Spectrul electronic al $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Spectrul IR. Spectrul IR al acestei combinații complexe permite atribuirea următoarelor benzi de absorbție: $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ 3510, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ 3195, $\delta(\text{NH}_2)$ 1560, $\nu(\text{C-N})$ 1277, $\gamma(\text{NH}_2)$ 782, $\rho(\text{CH}_2)_2$ 744 cm^{-1} . De asemenea se observă o bandă de absorbție de intensitate redusă la 430 cm^{-1} care este atribuită vibrației de întindere a legăturii Co - N.

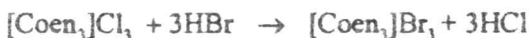
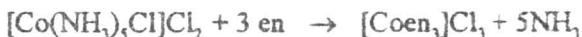
4.1.2. Trihidratul bromurii de tris-(etilendiamină)-Co(III) $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Principiul metodei

Sinteza acestei combinații se poate efectua prin substituirea liganzilor monodentați NH_3 și Cl^- din clorura cloropentaamini de cobalt (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ cu etilendiamină și tratarea produsului rezultat în urma acestei reacții cu acid bromhidric. Înlocuirea liganzilor monodentați cu etilendiamina este favorizată de efectul de chelare, iar separarea derivatului bromură din amestecul de reacție se realizează pe baza solubilității mai reduse a acestuia decât a derivatului clorură.

Reacții chimice

Ecuatiile reacțiilor chimice sunt următoarele:



Materiale și reactivi

Materiale

1 pahar Berzelius 250 ml
1 pahar Erlenmeyer 250 ml
pâlnie filtrare
cilindru gradat 10 ml
balon de 100 ml
refrigerent ascendent
pipetă
baghete sticlă
pâlnie Büchner și trompă de vid
cristalizor
baie de apă
hârtie de filtru
termometru 0 - 100° C

Reactivi

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$
etilendiamină 100% ($d = 0,899$)
soluție de acid bromhidric 45%
alcool etilic 96%

Mod de lucru

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se încălzește un amestec ce conține $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$ și monohidrat de etilendiamină în raport molar 1 : 3.

Amestecul de reacție se colorează treptat în galben ca urmare a formării $[\text{Coen}_3]^{3+}$. Când întreaga masă devine galbenă, ceea ce înseamnă că reacția s-a terminat, combinația complexă se extrage cu apă. Impuritățile greu solubile se elimină prin filtrare iar soluția astfel obținută se tratează cu acid bromhidric concentrat, când bromura hexaaminei se separă sub forma unei mase abundente de culoare galbenă.

Purificarea $[\text{Coen}_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Trihidratul bromurii de tris-(etilendiamină)-Co(III) se recrystalizează prin dizolvare în apă rece și adăugare treptată de acid bromhidric concentrat.

Caracterizarea $[\text{Coen}_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Combinația complexă $[\text{Coen}_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[\text{Coen}_3]^{3+}$

și anioni bromură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de $\sim 440 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

Prezența anionilor bromură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de AgNO_3 când precipită la rece AgBr .

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[\text{Ar}]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[\text{Co(III)}\text{N}_6]$.

Ionul metalic Co(III) este prezent în configurație tip spin minim t_{2g}^6 , fiind caracterizată prin termenul fundamental $^1A_{1g}$. Teoretic, momentul magnetic μ_{ef} (300°C) ar trebui să fie zero; experimental, acesta are valoarea de aproximativ 0,4 MB datorită contribuției cuplării spin - orbită.

Spectrul electronic. Pentru această combinație complexă spectrul electronic conține două benzi de absorbție atribuite tranzițiilor d-d permise de spin pentru configurația electronică t_{2g}^6 :



Spectrul IR. Spectrul IR al acestei combinații complexe permite atribuirea aceluiași benzi de absorbție: $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, $\nu_s(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C-N})$, $\gamma(\text{NH}_2)$ și $\rho(\text{CH}_2)_2$ ca în cazul derivatului clorură, la valori apropiate ale numerelor de undă. De asemenea, se observă o bandă de absorbție de intensitate redusă la 425 cm^{-1} care este atribuită vibrației de întindere a legăturii $\text{Co} - \text{N}$.

4.1.3. Monohidratul clorurii de tris-(etilendiamină)- Cr(III)



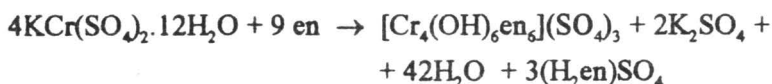
Principiul metodei

Sinteza se efectuează prin încălzirea pe baie de aer a unui amestec format din alaun de crom și potasiu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ și etilendiamină 100% în absența urmelor de apă. Combinația formată astfel, $[\text{Cren}_3]_2(\text{SO}_4)_3$, se separă de produsul secundar $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6\text{en}_6](\text{SO}_4)_3$ prin extracție cu apă fierbinte. Derivatul clorură se obține prin tratarea soluției ce conține $[\text{Cren}_3]_2(\text{SO}_4)_3$ cu un exces de NH_4Cl .

Reacții chimice

Combinăția complexă $[\text{Cren}_3]_2(\text{SO}_4)_3$ rezultă ca produs principal impurificată cu cantități de $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6\text{en}_6](\text{SO}_4)_3$.

Reacțiile chimice sunt următoarele:



Obținerea derivatului clorură are loc prin înlocuirea ionului sulfat cu clorură, conform reacției:



Materiale și reactivi

Materiale

1 pahar Berzelius 100 ml
2 pahare Erlenmeyer 100 ml
pâlnie filtrare
cilindru gradat 5 ml
refrigerent de aer
baghete sticlă
pâlnie Büchner și trompă de vid
cristalizor
hârtie de filtru
termometru 0 - 100° C

Reactivi

$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
etilendiamină 100% (d = 0,8955)
clorură de amoniu NH_4Cl
alcool etilic 96%

Mod de lucru

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent sau într-o capsulă se încălzește pe flacără mică un amestec format din 2 g alaun de crom fin pulverizat într-un mojar de agat și uscat la 100° C în etuvă și 1,5 g etilendiamină 100%.

După 2-3 ore se formează o masă galben-roșiatică. Se adaugă 3 ml apă caldă până când masa de reacție capătă aspect de terci. În soluție trece sulfatul hexaminei $[\text{Cren}_3]_2(\text{SO}_4)_3$ de culoare galbenă iar reziduiul greu solubil este format din compusul $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6\text{en}_6](\text{SO}_4)_3$. Masa de reacție se filtrează pe pîlnie obișnuită și se spală cu 1-2 ml apă caldă.

La soluția conținând hexaamină se adaugă NH_4Cl solidă când precipită clorura hexaaminei de crom (III) sub formă de pulbere cristalină. Se filtrează pe pîlnie Büchner și se spală precipitatul cu alcool etilic 96%.

Purificarea $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Monohidratul clorurii de tris-(etilendiamină)-Cr(III) se recrystalizează din apă.

Caracterizarea $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Combinăția complexă $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[\text{Cren}_3]^{3+}$ și anioni clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de $\sim 440 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Prezența anionilor clorură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de AgNO_3 când precipită la rece AgCl .

Această combinație conține ionul de Cr(III) cu configurația $[\text{Ar}]3d^3$ în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[\text{Cr(III)N}_6]$.

Ionul metalic Cr(III) având configurația t_{2g}^3 , combinația $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este o specie octaedrică paramagnetică. Termenul fundamental fiind ${}^4A_{2g}$, momentul magnetic (3,6 MB) nu are componentă orbitală.

Spectrul electronic. Pentru combinațiile complexe octaedrice ale Cr(III) teoria prevede trei tranziții d - d permise de spin de la termenul fundamental ${}^4A_{2g}$ la termenii excitați ${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}(\text{F})$ și ${}^4T_{1g}(\text{P})$; în cazul combinației discutate energiile tranzițiilor ν_1 și ν_2 sunt prezentate mai jos:

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} \quad (\nu_1) \quad 21,85 \text{ kK}$$

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{F}) \quad (\nu_2) \quad 28,45 \text{ kK}$$

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P}) \quad (\nu_3) \quad (46,37 \text{ kK})$$

În mod frecvent, în spectrele combinațiilor octaedrice ale cromului trivalent se observă numai două benzi de absorbție, respectiv cele atribuite tranzițiilor ν_1 și ν_2 ; banda corespunzătoare tranziției ν_3 poate fi observată și atribuită cu exactitate numai când ligandul nu absoarbe în UV și când nu apar benzi cu transfer de sarcină.

Deci banda de absorbție cu energia cea mai înaltă datorată tranziției ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (ν_3) apărând la numere de undă mai mari de 30 kK va fi acoperită dacă combinația complexă conține liganzi care absorb în UV. Intensitatea acestei benzi de absorbție este în general mai mică comparativ cu intensitățile celorlalte două benzi de absorbție datorate tranzițiilor ν_1 și ν_2 , fiind în concordanță cu formularea sa ca tranziție simultană de doi electroni.

Energiile acestor trei tranziții sunt date de relații semiempirice funcție de parametrul de scindare $10Dq$ și parametrul Racach:

$$E[{}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}] = 10Dq$$

$$E[{}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)] = 1/2(15B + 30Dq) - 1/2[(15B - 10Dq)^2 + 12B \cdot 10Dq]^{1/2}$$

$$E[{}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)] = 1/2(15B + 30Dq) + 1/2[(15B - 10Dq)^2 + 12B \cdot 10Dq]^{1/2}$$

Pentru această combinație complexă valoarea parametrului de scindare $10Dq$ este de 21,85 kK iar parametrul Racach B este 0,615 kK.

Fiind cunoscută valoarea parametrului de repulsie interelectronică pentru ionul de Cr(III) liber ($B_0 = 0,918$ kK) se obține pentru $[Cren_3]Cl_3$ o valoare a parametrului nefelauxetic $\beta = B/B_0$ de 0,67.

Valoarea trecută în paranteză pentru energia tranziției ν_3 este calculată din valorile experimentale ale energiilor tranzițiilor ν_1 și ν_2 :

$$\nu_3 = 15B + 3\nu_1 - \nu_2$$

În figura 4 se prezintă spectrul electronic al $[Cren_3]Cl_3$ înregistrat cu tehnica reflexiei difuze, în domeniul 300 - 700 nm.

Spectrul IR. În spectrul IR al clorurii de tris-(etilendiamină)-Cr(III) au fost atribuite benzile de absorbție datorate modurilor de vibrație ale etilendiaminei; energiile la care apar aceste benzi de absorbție sunt în general mai mici decât cele corespunzătoare etilendiaminei necoordinate.

În spectrul IR al combinației complexe apar cele două benzi de absorbție caracteristice vibrației de întindere antisimetrică și simetrică $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, $\nu_s(\text{NH}_2)$ la 3460 și respectiv 3240 cm^{-1} precum și benzile datorate vibrațiilor $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C-N})$, $\gamma(\text{NH}_2)$ și $\rho(\text{CH}_2)_2$ la 1590, 1020, 840 și respectiv 690 cm^{-1} . De asemenea banda de intensitate redusă de la 445 cm^{-1} se atribuie vibrației de întindere a legăturii Cr - N.

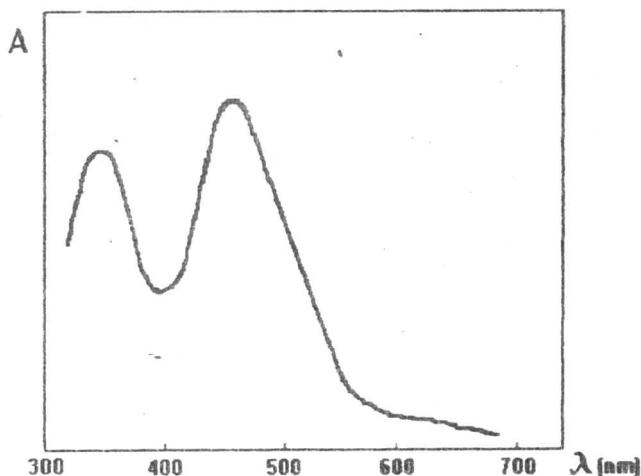


Fig. 4. Spectrul electronic al $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

4. 2. IZOMERI GEOMETRICI AI CLORURII DICLORO-BIS-(ETILENDIAMINEI) DE COBALT(III)



Generalități

Combinăția complexă $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ se încadrează în tipul general de combinații $[\text{M}(\text{AA})_2\text{X}_2]$ care prezintă izomerie geometrică.

Se cunosc cei doi izomeri geometrici *cis* și *trans* care se deosebesc prin culoare - primul de culoare violet (violetosarea) și celălalt de culoare verde (praseosarea) precum și prin alte proprietăți fizice și chimice.

Izomerul *cis* prezintă izomerie optică datorită asimetriei moleculare.

Principiul metodei

În reacția directă dintre o sare de cobalt (II) și etilendiamină în raport molar 1 Co : 2 en, lucrând în mediu acid și în prezența unui oxidant, se obține izomerul *trans*- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ de culoare verde (praseosare).

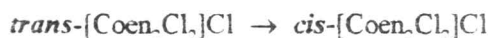
Prin încălzirea în stare solidă a izomerului *trans* la aproximativ 100°C, are loc trecerea treptată în forma *cis*, de culoare violetă (violetosare). Transformarea este reversibilă, izomerul *cis* trecând din nou în *trans* prin acidulare cu acid clorhidric.

Reacții chimice

În prezență de acid clorhidric concentrat, clorura de cobalt (II) reacționează cu etilendiamina. Prin oxidarea cu apă oxigenată a produsului de reacție se formează izomerul *trans*- $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, procesele care au loc fiind redacte prin reacția globală:



Izomerul *trans*, încălzit în stare solidă la aproximativ 100°C trece în izomerul *cis*:



Materiale și reactivi

Materiale

1 pahar Berzelius 250 ml
capsulă de porțelan
pâlnie filtrare
cilindru gradat 10 ml
pahar Erlenmeyer 250 ml
baghete sticlă
pâlnie Büchner și trompă de vid
cristalizor
baie de apă
hârtie de filtru
termometru 0 - 100° C

Reactivi

clorură de cobalt(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
etilendiamină 100% ($d = 0,8955$)
soluție de apă oxigenată 30%
soluție de acid clorhidric 37%
alcool etilic 96%

Mod de lucru

Prepararea *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Se dizolvă 2 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în cantitatea minimă de apă și se adaugă treptat o soluție de etilendiamină (en) care conține 1 ml en în 3 ml apă.

Se răcește amestecul de reacție la gheață și se adaugă 1 ml perhidrol sau 0,5 g clorit de sodiu. Se lasă să reacționeze 20 - 30 minute la rece.

Excesul de perhidrol sau clorit se elimină apoi prin încălzire pe baie de apă. Se acidulează soluția cu 4 ml HCl concentrat și se evaporă până ce volumul se reduce la jumătate.

Soluția se răcește la gheață iar cristalele verzi separate se filtrează pe o pâlnie cu masă filtrantă, se spală cu acid clorhidric concentrat până ce filtratul trece aproape incolor și apoi cu alcool. Se usucă la aer.

Purificarea *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Compusul se purifică prin recristalizare din apă acidulată cu acid clorhidric.

Prepararea *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Se dizolvă 1 g din izomerul *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ în 10 ml apă și dacă soluția nu este limpede se filtrează.

Filtratul se încălzește într-o capsulă pe baie de apă până aproape de sec, apoi se usucă în etuvă la 102 - 103°C.

După prima încălzire și uscare transformarea nu este completă. Pentru eliminarea cristalelor verzi de *trans*-[Coen₂Cl₂]Cl conținute ca impuritate se spală reziduu din capsulă cu foarte puțină apă rece. Izomerul *trans*, mai solubil decât cel *cis*, trece în soluție. Prin decantare se elimină soluția verzuie și se mai spală cristalele violet încă o dată cu câteva picături de apă rece. În final se spală cu alcool și se usucă la aer.

Purificarea *cis*-[Coen₂Cl₂]Cl

Izomerul *cis* al clorurii dicloro-bis-(dietilendiaminei) de Co(III) se recrystalizează din apă.

Pentru aceasta, produsul impur se dizolvă în cantitatea minimă de apă și se filtrează pentru a se obține o soluție limpede. Prin adăugare de eter se separă toată sarea sub formă de cristale strălucitoare, de culoare violet închis. Sarea cristalizează cu o moleculă de apă, pe care o pierde treptat la 100°C și o reia în aer umed.

Caracterizarea izomerilor geometrici ai [Coen₂Cl₂]Cl

Ambii izomeri geometrici ai combinației [Coen₂Cl₂]Cl sunt electroliți de tip 1 : 1 care disociază în soluție apoasă în cationul complex [Coen₂Cl₂]⁺ și anionul clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de ~130 Ω⁻¹cm²mol⁻¹.

Prezența anionilor clorură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de AgNO₃, când precipită la rece AgCl; la cald precipită și anionii clorură din sfera de coordinare.

Cei doi izomeri sunt specii hexacoordinate ale ionului de Co(III) cu configurația [Ar]3d⁶ spin minim cu cromoforii *cis*- și *trans*-[Co(III)N₄Cl₂].

Ionul metalic Co(III) este prezent în configurație tip spin minim t_{2g}⁶.

Spectre electronice. Cei doi izomeri geometrici prezintă spectre electronice care se deosebesc prin următoarele caracteristici:

- izomerul *cis* prezintă două benzi de absorbție la aproximativ 25,8 kK (tranziția ν_1 : ¹A_{1g} → ¹T_{1g}) și la aproximativ 18,9 kK (tranziția ν_2 : ¹A_{1g} → ¹T_{2g});

- izomerul *trans* prezintă trei benzi de absorbție ca urmare a scindării benzii de absorbție datorată tranziției ν_1 în două componente cu coeficient molar de extincție mai mic și centrate la 16,2 kK și 22,1 kK; rezolvarea în

cele două componente este observabilă datorită faptului că etilendiamina și anionul clorură se deosebesc mult prin tăria câmpului creat.

Spectrele electronice ale celor doi izomeri geometrici sunt redată în fig. 5.

Spectre IR. În spectrele IR ale celor doi izomeri geometrici sunt prezente benzile de absorbție corespunzătoare modurilor de vibrație ale grupărilor amină primară ($3400, 3500, 1560 \text{ cm}^{-1}$) precum și ale grupării metilen ($2925, 2850, 1450, 1200, 720 \text{ cm}^{-1}$); în domeniul $400 - 430 \text{ cm}^{-1}$ se atribuie o bandă de absorbție slabă vibrației legăturii Co - N. Banda de absorbție de intensitate slabă care se atribuie vibrației legăturii Co - Cl apare la aproximativ 210 cm^{-1} .

O caracteristică importantă a spectrelor IR înregistrate pentru cei doi izomeri geometrici este aceea că spectrul izomerului *cis* conține un număr mai mare de benzi de absorbție în domeniul $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ datorită simetriei mai scăzute comparativ cu cea a izomerului *trans*.

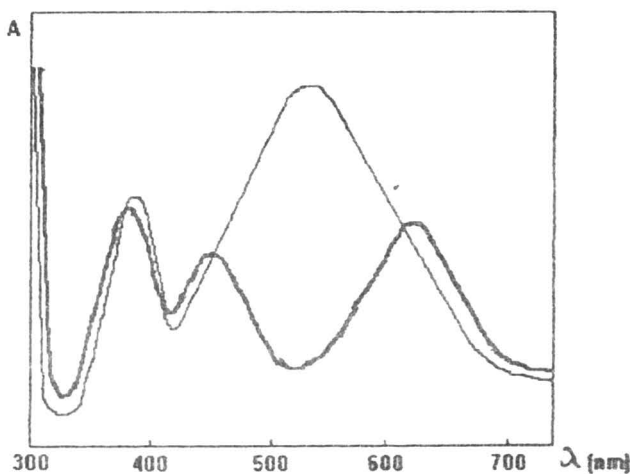


Fig. 5 Spectrele electronice ale *cis*- (—) și *trans*-[Co(en)₂Cl]Cl (---)

5. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR ACIDOAMINE



5.1. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR ACIDOPENTAAMINE ALE Co(III) $[Co(NH_3)_5X]X_2$ (X=Cl, NO₃)

Generalități

Comparații complexe stabile de tip acidopentaamină formează în special metalele tranziționale tri- și tetravalente (M(III) = Co, Cr, Rh, Ir, Ru și respectiv M(IV) = Pt).

Acestea se obțin uzual prin reacția directă dintre sarea ionului metalic și ligand cu respectarea anumitor condiții de reacție, care să nu permită formarea hexa- sau a tetraaminelor și anume:

- utilizarea unui anumit raport de combinare ion metalic - ligand, excesul de ligand favorizând în general formarea hexaaminelor:



- utilizarea unui mediu de reacție acid, care favorizează pătrunderea grupărilor acide în sfera de coordinare și împiedică reacția de acvatizare:



Pentru obținerea acidopentaaminelor de cobalt (III), ca și în cazul celorlalte amine complexe ale cobaltului (III), este necesară utilizarea unui oxidant pentru a transforma cobaltul (II) în cobalt (III).

Șărurile acidopentaaminelor se pot separa ușor din sistemele în care apar impurificate cu hexa- sau tetraamine, datorită solubilității lor mai reduse în mediu apos.

În cele ce urmează vor fi prezentate detaliile de sinteză ale unor acidopentaamine mai uzuale.

5.1.1. Clorura cloropentaamini de Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Principiul metodei

Clorura cloropentaamini de Co(III) se obține prin reacția directă dintre clorura de cobalt (II) și amoniac în prezența unui oxidant.

În funcție de oxidantul utilizat se pot distinge două metode de lucru:

- oxidarea cu aer - metoda clasică;
- oxidarea cu perhidrol - metodă rapidă și care duce la randamente de reacție mai mari, oxidarea cobaltului fiind totală.

Reacții chimice

Pentru formarea clorurii cloropentaamini de cobalt (III) se poate presupune următorul mecanism de reacție:



În prezența amestecului tampon de hidroxid de amoniu și clorură de amoniu se formează în prima etapă hidroxidul acvopentaamini de Co(II), care în prezența perhidrolului este oxidat la compusul similar al Co(III), de culoare brună.

Hidroxidul acvopentaamini este neutralizat cu acid clorhidric, formându-se clorura acvopentaamini, iar în prezența excesului de acid și la cald are loc intrarea anionului clorură în sfera de coordinație, formându-se cloropentaamina.

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 250 ml
pahar Erlenmeyer
pâlnie filtrare
cilindru gradat 10 ml
pipetă
baghete sticlă
baie de apă
cristalizor
pâlnie Büchner și trompă de vid
termometru 0 - 100°C
hârtie de filtru
hârtie de pH

Reactivi

clorură de cobalt(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
clorură de amoniu NH_4Cl
soluție de amoniac 25%
soluție de apă oxigenată 30%
soluție de acid clorhidric 37%
acetonă

Mod de lucru

Într-un pahar Berzelius se amestecă 15 ml soluție concentrată de amoniac și 5 g clorură de amoniu solidă. Se adaugă o soluție obținută prin dizolvarea a 2,5 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 3 ml apă.

Amestecul de reacție se răcește la gheață și se adaugă treptat 2 ml perhidrol, lăsându-se la rece încă 15 - 20 minute. După aceasta, masa de reacție de culoare brună se încălzește pe baie de apă pentru eliminarea excesului de perhidrol.

Se răcește și se neutralizează cu acid clorhidric concentrat (se va controla pH-ul), apoi se mai adaugă un exces de acid clorhidric concentrat până la pH 5. În continuare se încălzește pe baie de apă până la depunerea unui produs greu solubil de culoare violet. Se răcește la gheață pentru cristalizarea completă a pentaamini, se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu puțină apă rece.

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

Clorura cloropentaamini de Co(III) se purifică prin recristalizare din soluție apoasă amoniacală.

În acest scop, se dizolvă pentaamina în soluție de amoniac 25% la rece, apoi soluția se încălzește la 50°C și se filtrează fierbinte. Filtratul cald se tratează cu acid clorhidric concentrat până la neutralizare, apoi se adaugă un mic exces și se aduce la fierbere. După aproximativ 15 minute se răcește la temperatura camerei, se filtrează la vid și se spală pe filtru cu apă rece și acetonă. Pentaamina se usucă la etuvă la 110°C.

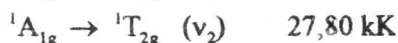
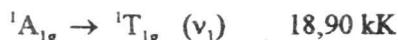
Caracterizarea $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Combinăția complexă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ este un compus de tip electrolit 1:2 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ și anioni clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă la 25°C este de $\sim 250 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Prezența anionilor clorură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de AgNO_3 , când precipită la rece AgCl ; la cald precipită și anionul clorură din sfera de coordinare.

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[\text{Ar}]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică distorsată (simetrie C_{4v}) cu cromoforul $[\text{Co(III)}\text{N}_5\text{Cl}]$, distorsiunea de la geometria octaedrică regulată datorându-se neechivalenței liganzilor.

Spectrul electronic. Pentru această combinație se atribuie cele două benzi de absorbție de la 530 nm (18,90 kK) și 360 nm (27,80 kK) tranzițiilor $d-d$ permise de spin de la termenul fundamental ${}^1A_{1g}$ la termenii excitați ${}^1T_{1g}$ și ${}^1T_{2g}$:



În figura 6 se prezintă spectrul electronic al clorurii cloropentaminei de cobalt (III) înregistrat cu tehnica reflexiei difuze.

Este interesant de observat din spectrele electronice că înlocuirea unui ligand NH_3 cu un ligand H_2O sau Cl^- determină o deplasare a benzilor de

absorbție spre lungimi de undă mai mari (numere de undă mai mici), în cazul în care ionul metalic este același. Explicația constă în poziția liganzilor NH_3 , H_2O și Cl^- în seria spectrochimică a liganzilor în care parametrul $10Dq$ crește în ordinea:



O ilustrare a acestei situații o reprezintă diagramele spectrelor electronice ale combinațiilor $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ și $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ prezentate în figura 7.

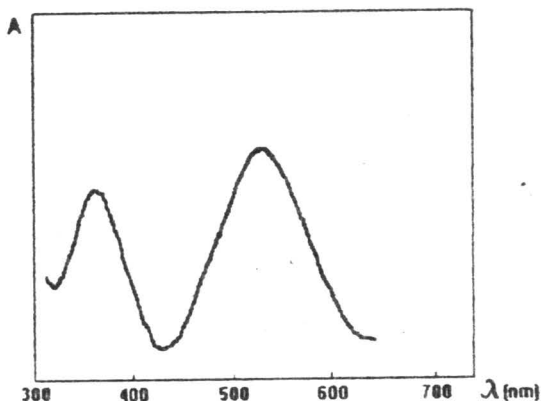


Fig. 6. Spectrul electronic al $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

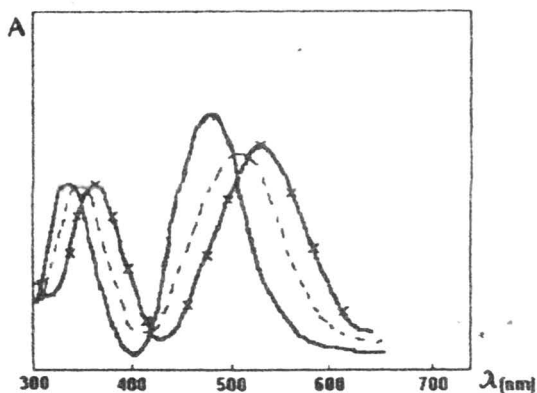


Fig. 7. Spectrele electronice ale $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (-x-), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ (- - -) și $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (-)

Spectrul IR. Analiza spectrului IR al clorurii cloropentaamnei permite atribuirea benzilor de absorbție corespunzătoare următoarelor moduri de vibrație: $\nu(\text{NH}_3)$ 3120 - 3290, $\delta_s(\text{NH}_3)$ 1640, $\delta_s(\text{NH}_3)$ 1302 și $\rho_r(\text{NH}_3)$ 845 cm^{-1} . Vibrația de valență a legăturii Co(III) - N este evidențiată prin apariția unei benzi de intensitate slabă la 493 cm^{-1} .

5.1.2. Azotatul azotatopentaamnei de Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$

Principiul metodei

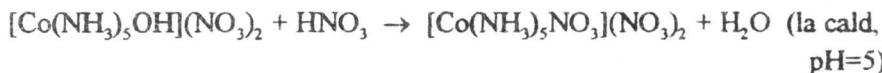
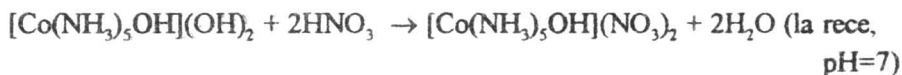
Azotatul azotatopentaamnei de Co(III) se obține prin reacția directă dintre azotatul de cobalt (II) și amoniac în prezența unui oxidant.

În funcție de oxidantul utilizat se pot distinge două metode de lucru:

- oxidarea cu aer - metoda clasică;
- oxidarea cu perhidrol - metodă rapidă care duce la randamente de reacție mai mari, oxidarea cobaltului fiind totală.

Reacții chimice

Pentru formarea azotatului azotatopentaamnei de cobalt (III) se poate presupune următorul mecanism de reacție:



În prezența amestecului tampon de hidroxid de amoniu și azotat de amoniu se formează în prima etapă hidroxidul acvopentaamnei de Co(II), care în prezența perhidrolului este oxidat la compusul similar al Co(III), de culoare brună.

Hidroxidul acvopentaamnei este neutralizat cu acid azotic, formându-se azotatul acvopentaamnei, iar în prezența excesului de acid și la cald are loc intrarea anionului azotat în sfera de coordinație, formându-se azotatopentaamina.

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 250 ml
1 pahar Erlenmeyer
pâlnie filtrare
cilindru gradat 10 ml
pipetă
baghete sticlă
baie de apă
cristalizor
pâlnie Büchner și trompă de vid
termometru 0 - 100°C
hârtie de filtru
hârtie de pH

Reactivi

azotat de cobalt(II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
azotat de amoniu NH_4NO_3
soluție de amoniac 25%
soluție de apă oxigenată 30%
soluție de acid azotic 64%

Mod de lucru

Într-un pahar Berzelius se amestecă 15 ml soluție concentrată de amoniac și 7,5 g clorură de amoniu solidă. Se adaugă o soluție obținută prin dizolvarea a 2,5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 3 ml apă.

Amestecul de reacție se răcește la gheață și se adaugă treptat 2 ml perhidrol, lăsându-se la rece încă 15 - 20 minute. După aceasta masa de reacție de culoare brună se încălzește pe baie de apă pentru eliminarea excesului de perhidrol.

Se răcește și se neutralizează cu acid azotic concentrat (se va controla pH-ul), apoi se mai adaugă un exces de acid azotic concentrat până la pH 5. În continuare se încălzește pe baie de apă până la depunerea unui produs greu solubil de culoare roșu-violet. Se răcește la gheață pentru cristalizarea completă a pentaamnei, se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu puțină apă rece.

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

Recristalizarea azotatului azotatopentaamnei de Co(III) se face în același mod ca și în cazul clorurii cloropentaamnei.

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

Combinăția complexă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ este un compus de tip electrolit 1 : 2 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+}$ și anioni azotat. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de $\sim 260 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[\text{Ar}]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică distorsată (simetrie C_{4v}) cu cromoforul $[\text{Co}(\text{III})\text{N}_5\text{O}]$, distorsiunea de la geometria octaedrică regulată datorându-se neechivalenței liganzilor. Teoretic, momentul magnetic μ_{ef} (300°C) ar trebui să fie zero; experimental, acesta are valoarea de aproximativ 0,4 MB datorită cuplării spin - orbită.

Spectrul electronic. Pentru această combinație se atribuie cele două benzi de absorbție tranzițiilor de la termenul fundamental $^1A_{1g}$ la termenii excitați $^1T_{1g}$ și $^1T_{2g}$. Comparativ cu spectrul electronic al derivatului clorură, cele două benzi sunt deplasate spre energii mai mari (lungimi de undă mai mici), anionul azotat creând un câmp mai puternic decât anionul clorură.

Spectrul IR. Pe lângă benzile de absorbție atribuite modurilor de vibrație ale ligandului amoniac, spectrul IR conține benzi de absorbție care pot fi atribuite anionului azotat funcționând ca ligand monodentat (ν_3 1510, 1310; ν_1 1050; ν_2 780 și ν_4 670 cm^{-1}) și necoordinat (ν_2 815 și ν_3 1350 cm^{-1}).

5.2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR DIACIDOTETRAAMINE ALE Co(III)

Generalități

Combinății complexe de acest tip formează mai ales ionii de Co(III), Cr(III), Fe(II) și Pt(IV).

În funcție de natura liganzilor, diacidotetraaminele pot fi de formă:



unde A este un ligand aminic monodentat, AA este un ligand aminic bidentat simetric, X o grupare acidă monodentată și Y o grupare acidă bidentată.

Diacidotetraaminele de primul tip care conțin în sfera de coordinare două grupări acide prezintă izomerie geometrică. Cei doi izomeri geometrici, *cis* și *trans*, se pot obține în amestec dar se cunosc și metode selective de preparare a unui singur izomer.

Dintre diacidotetraaminele de tipul $[M^{n+}A_4Y]X_{n-2}$ cele mai importante sunt carbonatotetraaminele, a căror preparare și proprietăți vor fi discutate în acest capitol.

În sinteza acidotetraaminelor trebuie respectate anumite condiții de lucru (temperatură, concentrație, pH) care să țină seama de reactivitatea lor chimică relativ mare, imprimată de grupările acide coordonate și anume:

- acidotetraaminele dau cu ușurință reacții de substituție, grupările acide putându-se înlocui reciproc conform poziției lor în seria spectrochimică.

Astfel, ionii halogenură sau pseudohalogenură din *cis*-diacidotetraamine pot fi înlocuiți ușor cu gruparea bidentată oxalat:



unde X este anionul halogenură sau pseudohalogenură.

- în soluție apoasă, acidotetraaminele se acvatizează ușor conform reacției:



Reacția de acvatizare este favorizată de diluția mediului și de caracterul electrofil al restului acid (de exemplu gruparea azotat din azotatotetraamine se acvatizează mai ușor decât gruparea halogenură din halogenotetraamine).

Viteza de acvatizare este influențată și de natura ligandului aminic. De exemplu acidotetraaminele cu etilendiamină ca ligand se acvatizează mai greu decât cele ce conțin amoniac.

Reacția de acvatizare este împiedicată prin prezența în mediul de reacție a ionilor de hidroniu (H_3O^+), ca și prin utilizarea unor soluții concentrate.

Acidotetraaminele sunt solubile în apă, cristalizarea lor din mediul de reacție făcându-se de obicei cu alcool. Pentru a obține acidotetraaminele sub forma precipitatelor cristaline este necesar să se respecte anumite precauții de lucru și anume: soluțiile conținând acidotetraamine se răcesc la gheață iar alcoolul se adaugă treptat și sub agitare continuă.

De multe ori, când nu se respectă aceste condiții, se obțin cleiuri care apoi greu pot fi trecute în formă cristalină prin agitare energetică la rece.

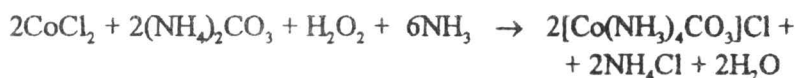
5.2.1. Clorura carbonatotetraaminei de Co(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$

Principiul metodei

Metoda de sinteză se bazează pe reacția dintre clorura de cobalt, amoniac (soluție concentrată) și carbonat de amoniu, utilizându-se perhidrol pentru oxidarea cobaltului (II) la cobalt (III).

Reacții chimice

Reacția chimică globală de obținere a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ este următoarea:



Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 250 ml
cilindru gradat 10 ml
baghete de sticlă
hârtie de filtru
baie de apă
cristalizer
pâlnie Büchner și trompă de vid

Reactivi

clorură de cobalt(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
carbonat de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
soluție de amoniac 25%
soluție de apă oxigenată 30%
alcool etilic 96%

Mod de lucru

La soluția obținută prin dizolvarea a 2 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în cantitatea minimă de apă se adaugă 2,5 ml soluție concentrată de amoniac și o soluție conținând 1 g carbonat de amoniu dizolvat în 2,5 ml apă.

Amestecul se răcește la gheață și se adaugă treptat 2 ml perhidrol, lăsând în continuare la rece timp de 15 - 20 minute.

Excesul de perhidrol se elimină prin încălzirea soluției pe baie de apă, adăugându-se treptat în timpul încălzirii 0,5 g carbonat de amoniu solid. Se continuă concentrarea soluției pe baie de apă până când nu se mai degajă dioxid de carbon.

Soluția concentrată se răcește la gheață și se adaugă treptat, agitând continuu alcool etilic rece. Cristalizează clorura carbonatotetraaminei sub formă de cristale de culoare roșu închis.

Se filtrează pe pâlnie Büchner, se spală cu alcool etilic și se usucă la aer.

Caracterizarea $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$

Combinăția complexă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ este un compus de tip electrolit 1 : 1 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ și anioni clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de $\sim 120 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[\text{Ar}]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică distorsată (simetrie C_{2v}) cu cromoforul $[\text{Co}(\text{III})\text{N}_4\text{O}_2]$, distorsiunea de la geometria octaedrică regulată datorându-se neechivalenței liganzilor.

Ligandul carbonat, funcționând bidentat, ocupă două poziții adiacente, în *cis*; prin urmare scindarea termenului ${}^1T_{1g}$ (ΔE_{cis}) este puțin semnificativă ca valoare, considerându-se că tranziția ν_1 are loc între termenul fundamental ${}^1A_{1g}$ și termenul ${}^1T_{1g}$.

Se utilizează ca materie primă în sinteza izomerilor *cis* - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^+$.

Spectrul electronic. Pentru această combinație se atribuie cele două benzi de absorbție care apar în spectrul electronic la 530 nm (18,90 kK) și 390 nm (25,64 kK) tranzițiilor $d-d$ permise de spin de la termenul fundamental ${}^1A_{1g}$ la termenii excitați ${}^1T_{1g}$ și ${}^1T_{2g}$.

Spectrul IR. În spectrul IR al acestei combinații complexe, pe lângă benzile caracteristice modurilor de vibrație ale moleculelor de amoniac coordonate apar și benzile datorate modurilor de vibrație ale anionului carbonat funcționând ca ligand bidentat: $\nu(\text{CO})$ la 1593(ν_1), 1031(ν_2),

760(ν_3) cm^{-1} și $\delta(\text{OCO})$ la 1265 și 673 cm^{-1} precum și banda datorată vibrației de valență $\nu(\text{Co} - \text{O})$ la 430 cm^{-1} .

5.2.2. Trihidratul sulfatului carbonatotetraamini de Co(III)

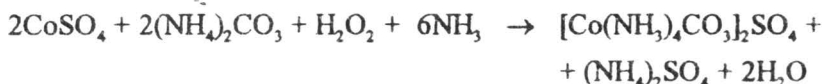


Principiul metodei

Trihidratul sulfatului carbonatotetraamini de Co(III) se obține utilizând următoarele materii prime: sulfat de cobalt (II), soluție concentrată de amoniac și carbonat de amoniu; se folosește perhidrol pentru oxidarea Co(II) la Co(III).

Reacții chimice

Reacția chimică globală de obținere a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4$ este următoarea:



Materiale și reactivi

Material

2 pahare Berzelius 250 ml
1 pahar Erlenmeyer
pâlnie filtrare
cilindru gradat 10 ml
cristalizor
baghete sticlă
baie de apă
pâlnie Büchner și trompă de vid

Reactivi

sulfat de cobalt(II) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
carbonat de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
soluție de amoniac 25%
soluție de apă oxigenată 30%
alcool etilic 96%

Mod de lucru

Soluția obținută prin dizolvarea a 2 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ în cantitatea minimă de apă se adaugă la o soluție ce conține 2,5 ml soluție concentrată de amoniac și 1 g carbonat de amoniu dizolvat în 2,5 ml apă.

Amestecul de reacție se răcește la gheață și se adaugă treptat 2 ml perhidrol. Se menține soluția încă 10 - 15 minute la gheață, după care se încălzește pe baie de apă pentru eliminarea excesului de perhidrol. Soluția se concentrează în continuare pe baie de apă adăugând treptat în timpul încălzirii 2 g de carbonat de amoniu. Când încetează degajarea de gaz, se filtrează soluția caldă pentru a elimina impuritățile solide conținute.

Prin răcirea soluției la gheață, cristalizează în toată masa carbonatotetraamina sub forma unei substanțe de culoare roșie-rubinie, strălucitoare.

Sulfatul carbonatotetraamini, având o solubilitate mult mai mică decât azotatul sau clorura seriei, cristalizează din soluții concentrate reci, fără a mai fi nevoie de alcool.

Cristalele se filtrează pe pâlnie Büchner, se spală cu puțină apă și se usucă cu alcool.

Prin concentrarea filtratului și adăugarea continuă a carbonatului de amoniu solid (1 g) se recuperează sarea rămasă în soluție la prima cristalizare.

Purificarea $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Combinăția complexă se purifică prin recristalizare din apă și precipitare cu alcool.

Caracterizarea $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Combinăția complexă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4$ este un compus de tip electrolit 2 : 1 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ și anioni sulfat. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de $\sim 220 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Solubilitatea în apă la 25°C este 6,061 g/100 ml soluție.

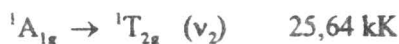
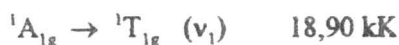
Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[\text{Ar}]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică distorsată (simetrie C_{2v}) cu cromoforul $[\text{Co(III)}\text{N}_4\text{O}_2]$, distorsiunea de la geometria octaedrică regulată datorându-se

necchivalenței liganzilor. Ligandul carbonat funcționând bidentat ocupă două poziții adiacente, în *cis*; prin urmare scindarea termenului ${}^1T_{1g}$ (ΔE_{cr}) este puțin semnificativă ca valoare, considerându-se că tranziția ν_1 are loc între termenul fundamental ${}^1A_{1g}$ și termenul ${}^1T_{1g}$.

Teoretic, ca pentru toate combinațiile complexe ale cobaltului (III) tip spin minim, momentul magnetic μ_{ef} (300°C) ar trebui să fie zero; experimental, acesta are o valoare diferită de zero, datorită cuplării spin - orbită.

Se utilizează ca materie primă în sinteza izomerilor *cis* - $[Co(NH_3)_4X_2]^+$.

Spectrul electronic. Pentru această combinație se atribuie cele două benzi de absorbție care apar în spectrul electronic la 530 nm (18,90 kK) și 390 nm (25,64 kK) tranzițiilor $d - d$ permise de spin de la termenul fundamental ${}^1A_{1g}$ la termenii excitați ${}^1T_{1g}$ și ${}^1T_{2g}$:



Spectrul IR. În spectrul IR al acestei combinații complexe, pe lângă benzile caracteristice modurilor de vibrație ale moleculelor de amoniac coordonate apar și benzile datorate modurilor de vibrație ale anionului carbonat funcționând ca ligand bidentat: $\nu(CO)$ la 1593(ν_1), 1031(ν_2), 760(ν_3) cm^{-1} și $\delta(OCO)$ la 1265 și 673 cm^{-1} precum și banda datorată vibrației de valență $\nu(Co - O)$ la 430 cm^{-1} .

Prezența anionului sulfat necoordinat, în sfera de ionizare, este confirmată de apariția a două benzi de absorbție la 1104 și 613 cm^{-1} atribuite modurilor de vibrație ν_3 și respectiv ν_4 .

Banda intensă și largă din domeniul 3300 - 3500 cm^{-1} datorată vibrației $\nu(OH)$ certifică prezența moleculelor de apă de cristalizare din $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 \cdot 3H_2O$.

5.3. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR TRICIDOTRIAMINE $[M^{n+}A_3X_3]X_{n-3}$

Generalități

Dintre combinațiile complexe care conțin trei legături metal - azot, cele mai cunoscute sunt triacidotriaminele de cobalt(III) și crom(III).

Acestea se obțin de obicei în amestec cu alte amine, prin reacția directă dintre o sare a ionului metalic și amina corespunzătoare, astfel încât este necesară separarea acestora din amestecul respectiv.

Se cunosc ambii izomeri geometrici, meridial și facial ai combinației trinitrotriamina de cobalt (III), pentru fiecare dintre aceștia literatura menționând metode de obținere distincte. Izomerul meridial fiind mai stabil decât cel facial, în cele ce urmează se va prezenta sinteza și caracterizarea acestuia.

5.3.1. Trinitrotriamina de Co(III) *mer*- $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$

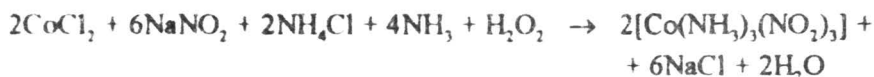
Principiul metodei

Izomerul *meridial* al trinitrotriaminei de cobalt (III), *mer*- $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ se separă dintr-un amestec de reacție care conține clorură de cobalt (II) și azotit de sodiu în prezența unui amestec tampon format din clorură de amoniu și soluție concentrată de amoniac. Pentru oxidarea cobaltului de la starea de oxidare (II) la (III) se folosește perhidrol.

Prin această metodă, triamina se obține în amestec cu alte amine. De aceea este necesară o separare și în acest scop se folosește recristalizarea acesteia din soluție acetică, în care numai triamina este solubilă.

Reacții chimice

Reacția globală care conduce la obținerea izomerului *meridial* al trinitrotriaminei de cobalt (III) este următoarea:



Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 250 ml
1 pahar Erlenmeyer
pâlnie filtrare
capsulă de porțelan
cilindru gradat 25 ml
pipetă
baghete sticlă
baie de apă
cristalizor
pâlnie Büchner și trompă de vid
hârtie de filtru

Reactivi

clorură de cobalt(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
clorură de amoniu NH_4Cl
azotit de sodiu NaNO_2
soluție de amoniac 25%
soluție de apă oxigenată 30%
acid acetic 1,5M
alcool etilic

Mod de lucru

Într-un pahar Berzelius se dizolvă 1,8 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 5 ml apă. Peste această soluție se adaugă treptat o soluție obținută prin dizolvarea a 2 g NH_4Cl și 2,7 g NaNO_2 în 15 ml apă și 10 ml soluție concentrată de amoniac.

Amestecul de reacție obținut se răcește la gheață și se adaugă treptat 1 ml perhidrol, menținându-l în continuare la rece încă 15 - 20 minute.

Soluția rezultată se transvazează într-o capsulă și se evaporă pe baie de apă până începe separarea de cristale. După răcire, cristalele separate care sunt un amestec de amine ale cobaltului (III), se filtrează pe pâlnie obișnuită și se spală cu puțină apă rece.

Pentru extragerea triacidotriaminei din amestec, se spală pe filtru cu 25 ml soluție de acid acetic 1,5M. Pentru concentrarea filtratului, acesta se trece de 5-6 ori peste amestecul rămas pe filtru.

Din filtratul cules în final, cristalizează în timp *mer*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ de culoare galben-brună, care se filtrează pe pâlnie Büchner, se spală cu alcool etilic și se usucă la aer.

Purificarea *mer*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$

Trinitrotriamina de cobalt (III) se recrystalizează din soluție de acid acetic 1,5M la 60°C.

Trinitrotriamina de cobalt (III) este o combinație de tip neelectrolit, cu cromofor [Co(III)N₆], încadrându-se în tipul general [MA₃B₃] care prezintă izomerie geometrică; cei doi izomeri, *meridial* și *facial* diferă prin aranjarea liganzilor în sfera de coordinare a ionului metalic (fig 8).

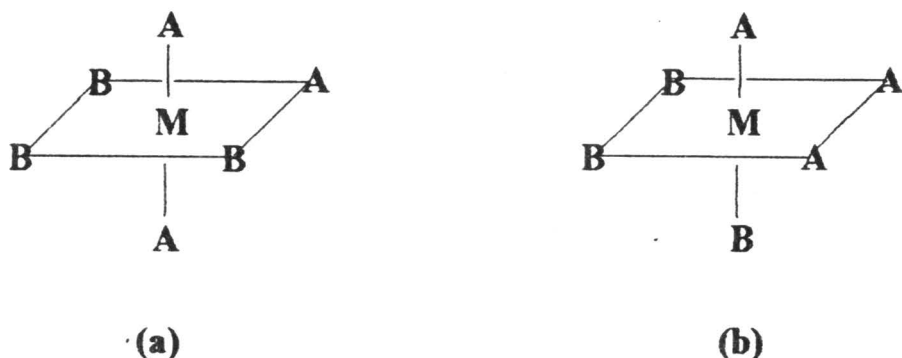


Fig. 8. Izomerii *meridial* (a) și *facial* (b) ai [MA₃B₃]

Izomerul *meridial*, mai stabil decât cel *facial*, prezintă o slabă tendință de descompunere în soluție și este stabil în stare solidă.

Spectrul electronic. Izomerul *meridial* are o simetrie rombică iar cel *facial* o simetrie cubică. Pentru izomerul *meridial* este de așteptat să apară șase benzi de absorbție datorate unui număr de șase tranziții d - d de la termenul fundamental ¹A_{1g} la termenii rezultați prin scindarea termenilor excitați ¹T_{1g} și ¹T_{2g}. Scindarea nu este suficient de mare pentru a se observa cele șase benzi de absorbție, în spectrul electronic observându-se câteva umere ale benzii de absorbție de la 350 nm (28,57kK).

Intensitatea benzilor de absorbție din spectrul izomerului *meridial* este mai mare decât cea corespunzătoare izomerului *facial*.

Spectrul IR. Analiza spectrului IR permite atribuirea benzilor de absorbție datorate modurilor de vibrație ale moleculelor de amoniac și anionilor azotit coordinați în forma nitro.

După cum se știe, anionul azotit necoordinat (simetrie C_{2v}) are trei moduri fundamentale de vibrație, toate IR active și anume: $\nu_{as}(\text{NO})$, $\nu_s(\text{NO})$ și $\delta(\text{NO}_2)$. Datorită faptului că toate aceste moduri de vibrație sunt nedegenerate, numărul benzilor nu se modifică prin coordonare, nici în combinațiile în care legătura se realizează prin azot (izomerul de legătură *nitro*), nici în cele în care legătura se realizează prin oxigen (izomerul de legătură *nitrito*). Efectul general al coordonării constă în unele deplasări ale acestor frecvențe proprii ionului liber (1328, 1261 și respectiv 828 cm^{-1}) spre valori mai mari sau mai mici în funcție de natura atomului donor.

Izomerul *meridial* are un spectru IR mai complex decât cel al izomerului *facial* datorită simetriei mai scăzute.

Se constată o deplasare a benzilor de absorbție spre numere de undă mai mari în cazul izomerului *facial*; această tendință este generală pentru izomerii cu simetrie înaltă. De exemplu, banda corespunzătoare modului de vibrație $\delta(\text{NO}_2)$ apare la 825 cm^{-1} în spectrul izomerului *meridial* și la 832 cm^{-1} în spectrul izomerului *facial*.

Vibrația de întindere a legăturii Co - N (NH_3) determină apariția benzilor de absorbție de intensitate redusă de la 508, 490 cm^{-1} (izomerul *meridial*) și 520, 485, 472 cm^{-1} (izomerul *facial*).

5.4. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR TETRAACIDODIAMINE $M'_{n-4}[M^{n+}A_2X_4]$

Generalități

Dintre tetraacidodiamine cele mai stabile și mai importante pentru practica chimică sunt: sarea Reinecke $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ și sarea Erdmann $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, combinații complexe utilizate ca reactivi în chimia analitică.

În sinteza lor trebuie luate unele precauții de lucru, stabilizarea a două legături metal - azot în sistemul $\text{MX}_n - \text{L}$ fiind destul de dificilă.

5.4.1. Sarea Erdmann $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$

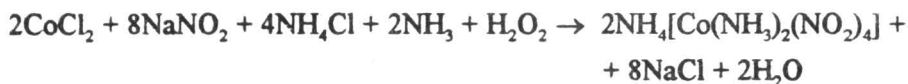
Pricipiul metodei

Sarea Erdmann $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ se obține într-un mod asemănător trinitrotriaminei, formarea uneia sau alteia din amine fiind

determinată de raportul componentelor și în primul rând de cantitatea de amoniac care trebuie dozată.

Reacții chimice

Din sistemul ce conține clorură de cobalt (II), azotit de sodiu și amoniac în raport molar 1 : 4 : 2 , se obține, după oxidare cu perhidrol, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ conform ecuației globale a reacție



Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 250 ml
1 pahar Erlenmeyer
pâlnie filtrare
cristalizor
cilindru gradat 25 ml
pipetă
baghete sticlă
baie de apă
pâlnie Büchner și trompă de vid
hârtie de filtru

Reactivi

clorură de cobalt (II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
clorură de amoniu NH_4Cl
azotit de sodiu NaNO_2
soluție de amoniac 25%
soluție de apă oxigenată 30%
alcool etilic

Mod de lucru

La soluția obținută prin dizolvarea a 1,8 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 5 ml apă, se adaugă o soluție care conține 2 g NH_4Cl și 2,7 g NaNO_2 dizolvate într-un amestec de 5 ml soluție concentrată de amoniac și 15 ml apă.

Soluția finală se răcește la gheață și se oxidează cu 1 ml perhidrol; după eliminarea excesului de perhidrol pe baie de apă, soluția caldă se filtrează iar filtratul limpede se lasă la aer pentru cristalizare.

După câteva zile, cristalizarea este totală iar substanța separată se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu apă răcită la gheață pentru îndepărtarea clorurii de amoniu.

Din soluțiile mume se mai poate recupera o cantitate de sare Erdmann.

Cristalizarea se poate face și rapid prin adăugare de alcool etilic, în care sarea este insolubilă.

Caracterizarea $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$

Sarea Erdmann $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ disociază în soluție apoasă în anionul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ și cationul NH_4^+ , având o conductibilitate electrică molară de $\sim 140 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Comparația se încadrează în tipul general $[\text{MA}_2\text{B}_4]$ care prezintă izomerie geometrică, respectiv doi izomeri - *cis* și *trans*. În seria tetraacidodiaminelor de cobalt, din care face parte și sarea Erdmann, nu s-a observat încă o asemenea izomerie, combinațiile cu compoziția $\text{M}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ cunoscându-se numai într-o singură modificare.

Sarea Erdmann conține ionul de Co(III) într-o configurație tip spin minim cu stereochimie octaedrică distorsată datorită naturii diferite a liganzilor.

Spectrul IR este asemănător cu cel al trinitrotriaminei de cobalt (III). Înregistrat la un aparat cu rezoluție bună, spectrul IR permite evidențierea unei benzi largi și intense în domeniul $3030 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ și a unei benzi intense în domeniul $1390 - 1430 \text{ cm}^{-1}$ care se atribuie vibrației cationului NH_4^+ .

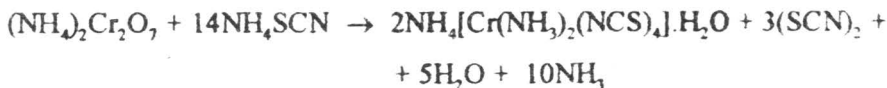
5.4.2. Sarea Reinecke $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Principiul metodei

Obținerea sării Reinecke se bazează pe reacția directă în topitură dintre sulfocianura de amoniu și dicromat de amoniu sau de potasiu. Se pot folosi două variante, diferența dintre ele constând în modul diferit de separare a sării formate din amestecul de reacție.

Reacții chimice

Reacția globală de obținere a sării Reinecke este următoarea:



Materiale și reactivi

Materiale

capsulă de porțelan
1 pahar Erlenmeyer
pâlnie filtrare
pâlnie Büchner și trompă de vid
mojar cu pistil
baghetă

Reactivi

dicromat de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
sulfocianură de amoniu NH_4SCN
clorură de amoniu NH_4Cl
soluție de amoniac 25%
alcool etilic 96%
dicromat de potasiu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Mod de lucru

Sarea Reinecke se poate obține prin două metode.

Metoda 1. Se topesc 2 g sulfocianură de amoniu într-o capsulă de porțelan încălzind pe sită de azbest. Se îndepărtează becul de gaz și se adaugă treptat 0,4g dicromat de potasiu, fin pulverizat, amestecând continuu (se lucrează la nișe). Se observă o degajare puternică de gaz (amoniac și în mici cantități ditiocianura $(\text{SCN})_2$, foarte toxică). Se formează o masă roșie.

După încetarea degajării de gaz se amestecă până la răcire, când masa devine vâscoasă, apoi se solidifică. Dacă masa rămâne vâscoasă după răcire (înseamnă că s-a adăugat un exces de sulfocianură) se mai adaugă puțin dicromat, se topește și se răcește.

Masa solidă de culoare roșie se mojarează fin. Urmează apoi:

- înlăturarea impurităților (sulfocianură, dicromat);
- separarea sării Reinecke de sarea Morland (o sare de guanidină care se

formează întotdeauna alături de sarea Reinecke $\text{CH}_6\text{N}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$).

Amestecul solid se spală cu foarte puțin alcool etilic pentru îndepărtarea sulfocianurii și apoi cu foarte puțină apă, pentru îndepărtarea dicromatului, până ce culoarea filtratului se modifică de la galben la slab roz.

Separarea sării Reinecke de sarea Morland se bazează pe diferența de solubilitate în apă a celor două substanțe.

Sarea Morland are solubilitate redusă în apă la temperatura camerei, dar se dizolvă în apă caldă. Prin dizolvare la cald în soluție de amoniac 25% se transformă în întregime în sare Reinecke.

Sarea Reinecke este ușor solubilă în apă și în alcool, dar este greu solubilă în eter.

Pentru separarea celor două săruri din amestec se procedează astfel: produsul brut se reia cu cantități mici de apă la temperatura camerei (pentru a nu dilua prea mult soluțiile) filtrându-se prin decantare, până ce filtratul nu mai este de culoare roșu-intens. Filtratul se prinde direct într-o soluție concentrată de clorură de amoniu. Se separă astfel cristale foarte fine de sare Reinecke. Acestea se filtrează la vid și se usucă la aer.

Sarea Morland rămasă pe filtru se dizolvă în apă caldă, se filtrează din nou și se răcește brusc. În aceste condiții se separă cristale de sare Morland, care se recristalizează din alcool etilic.

Pentru îmbunătățirea randamentului în sare Reinecke pe seama transformării sării Morland se procedează astfel: sarea Morland rămasă pe filtru se dizolvă în soluție de amoniac 25% la cald și se precipită cu o soluție concentrată de clorură de amoniu. Prin agitare la rece se formează cristale de sare Reinecke.

Metoda 2. Cea de-a doua metodă prin care se poate obține sarea Reinecke constă în esență în aceleași etape, numai că materia primă diferă și anume se pleacă de la NH_4SCN (3 g) și $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1 g), fin pulverizat.

Purificarea $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Sarea Reinecke se purifică fie prin dizolvare în soluție apoasă amoniacală și reprecipitare cu soluție de clorură de amoniu fie prin recristalizare din amestec acetonă - apă (70% acetonă și 30% apă).

Caracterizarea $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Sarea Reinecke este sensibilă la lumină, modificându-și culoarea în violet apoi violet deschis, final descompunându-se, pierzând apa de cristalizare. Apa de cristalizare se poate elimina și în vid în prezență de P_4O_{10} și de asemenea prin încălzire la o temperatură cuprinsă între 100 - 110°C.

Descompunerea termică a sării Reinecke are loc în mai multe etape până la $\text{Cr}(\text{NCS})_3$, care se oxidează final la Cr_2O_3 :





Această combinație complexă este ușor solubilă în apă (la 12°C, un gram de sare Reinecke se dizolvă în 38 ml apă) și insolubilă în benzen și eter etilic absolut.

Soluțiile apoase se descompun la temperatura camerei după aproximativ două săptămâni; soluțiile se colorează în albastru și degajă acid cianhidric.

Spectrul electronic. Într-o primă aproximație, respectiv considerând o stereochimie octaedrică, pentru Cr(III) cu configurația electronică $[Ar]3d^3$, teoria prevede apariția a trei benzi datorate tranzițiilor d - d permise de spin de la termenul fundamental ${}^4A_{2g}$ la termenii excitați ${}^4T_{1g}(F)$, ${}^4T_{2g}$ și ${}^4T_{1g}(P)$.

Combi-națiile hexacoordinate ale cromului (III) de tipul $[CrA_4B_2]$ de simetrie C_{4v} sau D_{4h} prezintă adesea o scindare pronunțată a benzii datorate tranziției v_1 (la termenul ${}^4T_{2g}$). Scindarea este observabilă când cei doi liganzi A și B se diferențiază prin tăria câmpului creat. În aceste condiții termenul ${}^4T_{2g}$ se scindează în termenii ${}^4B_{2g}$ și 4E_g și termenul fundamental devine ${}^4B_{1g}$.

Având în vedere că liganzii izotiocianat și amoniac se aseamănă prin tăria câmpului creat, în spectrul electronic al sării Reinecke nu se observă scindarea benzii v_1 . Soluția în acetonă a sării Reinecke prezintă un spectru electronic care conține două benzi de absorbție la 395 nm (25,32 kK) și 530 nm (18,87 kK), care sunt atribuite tranzițiilor v_2 și respectiv v_1 .

Având în vedere relațiile semiempirice:

$$10Dq = v_1$$

$$B = (2v_1^2 + v_2^2 - 3v_1v_2) / (15v_2 - 27v_1)$$

$$\beta = B / 918$$

se obțin în acest caz valorile pentru parametrul de scindare în câmp cristalin $10Dq = 18,87$ kK, parametrul Racach $B = 0,618$ kK și factorul nefelaxetic $\beta = 0,67$.

Se poate aproxima poziția benzii v_3 pe baza relației:

$$v_3 = 15B + 3v_1 - v_2$$

obținându-se valoarea 40,56 kK (246 nm).

Spectrul IR. Analiza spectrului IR permite atribuirea benzilor datorate vibrațiilor legăturilor Cr – NCS ($340 - 350 \text{ cm}^{-1}$), SCN – Cr – NCS ($100 - 150 \text{ cm}^{-1}$), Cr – NH₃ (489 cm^{-1}) precum și cele caracteristice amoniacului ($700, 730, 1260-1290, 1600-1630, 3200-3400 \text{ cm}^{-1}$); cea mai intensă bandă din spectrul IR este cea datorată vibrației de valență $\nu(\text{CN})$ la $2000-2200 \text{ cm}^{-1}$.

De remarcat: Sarea Reinecke este o combinație complexă care prin stabilitatea sa ilustrează *simbioza liganzilor* și *regula lui Pearson*, alături de amoniac funcționând ca ligand anionul izotiocianat (de asemenea bază de clasă a) preferat de Cr(III) care este un acid de clasă a.

MICROFIȘE TOXICOLOGICE PENTRU REACTIVII UTILIZAȚI

1. AMONIAC

1. Constante fizice

- stare de agregare: gaz incolor cu miros înțepător

- masa moleculară: 17,03 Da

- densitate: 0,597 g/cm³

- punct de fierbere: -33,4°C (la 760 mm Hg)

În laborator se folosește sub formă de soluție 25%.

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Intoxicația acută se manifestă prin senzație de asfixiere, accese puternice de tuse, stare de delir, nesiguranță în mers și tulburări de circulație. La inhalarea unor concentrații mari survine moartea prin insuficiență cardiacă și edem pulmonar. Concentrații de 0,45 - 0,50% volume în aer determină intoxicația acută. Expuneri de circa 5 minute în concentrații de 0,5 - 1% volume amoniac în aer pot provoca moartea. Ingerarea soluțiilor de amoniac este însoțită de fenomene dureroase, intoleranță gastrică, eriteme și edemul glotei.

Intoxicația cronică se manifestă prin răgușeli, laringite și iritarea conjunctivei.

CMA: 25 mg/m³ aer.

b) *Arsuri chimice*

Contactul cutanat cu soluții de amoniac provoacă iritarea pielii sau, la concentrații mai mari, se produc arsuri cu formare de vezicule.

c) *Incendii și explozii*

Amoniacul este un gaz puțin inflamabil (temperatura de autoaprindere 651°C). Între limitele 16,5 - 28,8% volume de amoniac în aer se formează amestecuri explozive.

2. ETILENDIAMINA

1. Constante fizice

- stare de agregare: lichid incolor, siropos, cu miros înțepător, care fumegă în aer

- masa moleculară: 60,10 Da

- densitate: 0.8955 g/cm³

- punct de fierbere: 116,5°C (la 760 mm Hg)

- punct de congelare: 8,5°C

În laborator se folosește sub formă de soluții de diverse concentrații.

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Vaporii de etilendiamină irită ochii, nasul și întreg sistemul respirator. Soluția irită ochii și provoacă arsuri ale pielii. Vaporii și soluția produc hipersensibilitate la unele persoane, producând dermatite și/sau simptome de astm. Ingerarea din greșeală a unor cantități mici de soluție provoacă leziuni ușor de tratat.

b) *Arsuri chimice*

Trebuie luate precauții stricte pentru a evita contactul pielii cu etilendiamina deoarece provoacă arsuri.

c) *Incendii și explozii*

În vas deschis, la temperatura camerei nu prezintă probleme de inflamabilitate (temperatura de inflamabilitate 34°C și temperatura de autoaprindere 385°C). Între limitele 4,2 - 14,4% volume de etilendiamină în aer se formează amestecuri explozive.

3. ACID CLORHIDRIC

1. Constante fizice

- stare de agregare: gaz incolor cu miros înțepător
- masa moleculară: 36,5 Da
- densitate: 1,27 g/cm³
- punct de lichefiere: -83°C (la 760 mm Hg)
- punct de solidificare: -112°C

În laborator se folosește sub formă de soluții de diverse concentrații.

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Intoxicația acută se produce la inhalarea acidului clorhidric gazos în concentrații mari și poate provoca congestie pulmonară. Inhalat în concentrații mici provoacă iritarea căilor respiratorii, senzație de asfixiere și tuse.

Intoxicația cronică se produce la inhalarea prelungită de acid clorhidric și poate produce bronșite cronice, tulburări în echilibrul ionic (acidoză), tulburări circulatorii și respiratorii, leziuni viscerale, renale și hepatice.

CMA: 10 mg/m³ aer.

b) *Arsuri chimice*

Acidul clorhidric gazos este puternic caustic, producând iritarea mucoaselor, conjunctivite, opacifierea corneei, dermatite ulceroase, perforarea septului nazal și leziuni ale pielii.

c) *Incendii și explozii*

În contact cu metalele acidul clorhidric degajă hidrogen, care poate fi o sursă de incendiu și explozie.

4. ACID AZOTIC

1. Constante fizice

- stare de agregare: în stare pură este un lichid incolor cu miros sufocant
- masa moleculară: 63,02 Da
- densitate: 1,502 g/cm³
- punct de topire: -42°C
- punct de fierbere: 86°C (la 760 mm Hg)

În laborator se folosește sub formă de soluții de diverse concentrații.

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Intoxicația acută se produce la inhalarea masivă a vaporilor de acid azotic și conduce la iritarea căilor respiratorii superioare, senzație de asfixiere, tuse, lăcrimarea ochilor și edem pulmonar acut.

Intoxicația cronică se manifestă prin tuse, bronșite, conjunctivite, dureri de cap, amețeli și somnolență.

CMA: 10 mg/m³ aer.

b) *Arsuri chimice*

Contactul epidermei cu acid azotic concentrat provoacă arsuri grave, leziunile fiind colorate în galben caracteristic (reacția xantoproteică). Soluțiile diluate pot provoca eczeme.

c) *Incendii și explozii*

Acidul azotic fiind puternic oxidant, poate provoca incendii și explozii când vine în contact cu compuși organici.

5. ACID CIANHIDRIC

1. Constante fizice

- stare de agregare: lichid incolor cu miros de migdale amare
- masa moleculară: 27,03 Da
- densitate: 0,688 g/cm³
- punct de topire: -13,2°C
- punct de fierbere: 25,7°C (la 760 mm Hg)

În laborator se poate degaja din unele reacții chimice.

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Este o substanță deosebit de toxică. Concentrații foarte mari (peste 300 mg/m³ aer) produc intoxicații supraacute, moartea survenind în 2 - 3 minute, după o fază de convulsie. Concentrații între 150 - 300 mg/m³ provoacă moartea în 10 - 30 minute. Sub 50 mg/m³, apar dureri de cap, amețeli, grețuri, vărsături, stare de slăbiciune. Expunerea prelungită la concentrații mici (sub 20 mg/m³) provoacă intoxicații cronice, caracterizate prin oboseală sporită, diminuarea memoriei, labilitatea pulsului, gastrite, duodenite și enterite.

CMA: 0,3 mg/m³ aer.

c) *Incendii și explozii*

Acidul cianhidric este un lichid ușor inflamabil (temperatura de aprindere -17,8°C în vas închis, temperatura de autoaprindere 538°C) și care poate forma amestecuri explozive între limitele 6 - 41% volume în aer.

6. ACETONĂ

1. Constante fizice

- stare de agregare: lichid incolor cu miros eteric și gust dulceag
- masa moleculară: 58,08 Da
- densitate: 0,7898 g/cm³
- punct de topire: -94,6°C
- punct de fierbere: 56,5°C (la 760 mm Hg)

În laborator se utilizează pentru spălarea unor precipitate sau pentru recristalizări.

2. Riscuri

a) Intoxicații

Este un iritant al căilor respiratorii și mucoaselor. Concentrații mai mari duc la efecte narcotice, precedate de tuse, strănuturi și lăcrimare puternică. Intoxicarea cu acetona se produce în urma unor expuneri îndelungate la concentrații mari (intoxicație cronică). Acțiunea toxică a acetonei este greu de apreciat deoarece acetona se folosește de obicei împreună cu alte produse. Intoxicația cronică se manifestă prin dureri de cap, stare de oboseală, lipsa poftei de mâncare, pierderea în greutate și anemie ușoară.

CMA: 500 mg/m³ aer.

c) Incendii și explozii

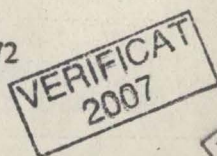
Acetona este foarte volatilă și inflamabilă (temperatura de aprindere -18°C în vas închis și -9°C în vas deschis, temperatura de autoaprindere 537,8°C). Vaporii de acetona în amestec cu aerul pot da explozii între limitele 2,5 - 12,8% volume. Acetona arde cu flacără strălucitoare, fără a forma depozite de cărbune.

BIBLIOGRAFIE

1. Maria Brezeanu și P. Spacu, "Chimia combinațiilor complexe", Ed. Didactică și pedagogică, București, 1974.
2. Maria Brezeanu, Margareta Teodorescu și Dana Marinescu, "Lucrări practice de combinații complexe", Centrul de multiplicare al Inst. Politehnic București, 1976.
3. Maria Brezeanu, Elena Cristurean, Ariana Antoniu, Dana Marinescu și M. Andruh, "Chimia metalelor", Ed. Academiei Române, București, 1990.
4. * * * "Comprehensive Coordination Chemistry", Vol. 1 - 4, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1987.
5. * * * "Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie", Vol. 52(C), 58(B1,B2), Verlag Chemie. GMBH, Weinheim/Bergstr, Germany, 1965.
6. A. T. Balaban, M. Banciu și L. Pogany, "Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. științifică și enciclopedică, București, 1983.
7. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York, 1986.
8. A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York, 1984.
9. J. Ferguson, Spectroscopy of 3d complexes în "Progress in Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, New York, vol 12, 1970.
10. E. König, *Struct. and Bond.*, 9, 1972, 175.
11. R. B. Hagel și L. F. Druding, *Inorg. Chem.*, 9(6), 1970, 1496.
12. S. Pece, "Tehnica securității muncii în laboratoarele de chimie", M.I.Ch., București, 1981.
13. A. Proca și G. Stănescu, "Substanțe și produse utilizate în industria chimică", M.I.Ch., București, 1984.



72



DATA
RESTITUIRII

12 MAR 2009		
16 MAR 2009		

ISBN-973-575-055-4

Lei 1140

<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://unibuc.ro>