

DICME
\$500=

800245

FECHA DE DEVOLUCION

El último sello marca la fecha tope para ser devuelto este libro.

Vencido el plazo, el lector pagará 1.00 peso por cada día que pase.

(11-013)

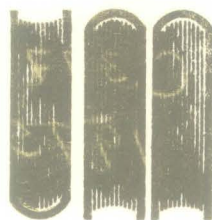
25 OCT 1978		
19 MAR 1979		
18 MAYO 1979		
15 NOV 1982		
22 NOV 1982		

visto bueno

~~Fernando U...~~

UNIVERSIDAD DE MONTERREY

DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



UNIVERSIDAD
DE MONTERREY

LICENCIATURA EN QUIMICA CON ESPECIALIDAD
EN QUIMICA INDUSTRIAL

ANÁLISIS ESPECTOFOTOMÉTRICO DE UN GRUPO
DE COMPLEJOS DE COBALTO III.

SEMINARIO DE EVALUACION FINAL

ADRIANA CAVAZOS CARRILLO

BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE MONTERREY

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 1975

A mis padres

Guillermo Cavazos Castaño y

Ma. de los Angeles Carrillo de Cavazos

Con todo cariño y agradecimiento.

Al L.Q. Fernando Ortega Chicote,
asesor de este trabajo, por su valiosa
cooperación y el apoyo brindado para -
la realización del mismo.

A todos los maestros, mi agradecimiento
por toda su ayuda y cooperación durante
el transcurso de esta carrera, y por to
dos sus consejos que ayudaron para mi -
mejor formación profesional.

INDICE

	<u>Página</u>
INTRODUCCION	1
PARTE TEORICA	
Teoría de Werner	3
Teoría del Campo Cristalino.	5
Diagrama Tanabe-Sugano	16
PARTE EXPERIMENTAL	
Obtención de los Complejos	19
Espectros de Absorción y Determinación del $10 Dq$ - para cada Complejo	24
Determinación del Parámetro " f ".	29
INTERPRETACION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.	30
BIBLIOGRAFIA	32

INTRODUCCION

La química de los compuestos de coordinación se ocupa en primer término de los complejos metálicos y el propósito de este trabajo es estudiar las propiedades espectrofotométricas de un grupo de complejos paramagnéticos de Cobalto III, ayudados con la teoría del campo cristalino y determinar la influencia de diferentes ligandos sobre un mismo ión central, observando los espectros de absorción que forman estos compuestos tanto en el visible como en el ultra-violeta.

La teoría electrostática del Campo Cristalino fué in -
troducida en 1930 por los físicos Bethe y Van Vleck para expli -
car los colores y las propiedades magnéticas de estos sólidos -
cristalinos y se comprobó que esta teoría es capaz de explicar -
en forma semicuantitativa muchas de las propiedades conocidas. -
A pesar de la difícil visualización de la teoría del campo cris-
talino y de su concepto de la separación ó desdoblamiento de ni-
veles de energía, se ha usado desde 1950 en Química Inorgánica -
para explicar las propiedades de estos compuestos.

Los complejos estudiados están formados por los ligan-
dos etilendiamina (en), acetil-acetona (acac), amoníaco (NH_3), -
Cloro (Cl) y Carbonato (CO_3).

P A R T E T E O R I C A

TEORIA DE WERNER

Los compuestos de coordinación ó complejos metálicos - están formados por un átomo ó ión central que generalmente es un metal, rodeado por un grupo de iones ó moléculas llamadas ligandos. La carga del complejo depende de las cargas del átomo central y de las moléculas que lo rodean y puede resultar un catión, un anión ó no iónico.

Los complejos metálicos se preparan generalmente por la reacción entre una sal del metal con alguna otra molécula ó ión.

Para explicar la naturaleza de estos compuestos nació la teoría de la coordinación de Werner, profesor de Química de Zurich y ganador del premio Nóbel de 1913. Tres de sus postulados más importantes son:

1.- La mayor parte de los elementos poseen dos tipos de valencia, a) valencia primaria (———) y b) valencia secundaria (-----), correspondiendo a) al estado de oxidación y b) al número ó índice de coordinación.

2.- Todo elemento tiende a satisfacer tanto sus valencias primarias como sus secundarias.

3.- Las valencias secundarias están dirigidas hacia posiciones fijas en el espacio.

De acuerdo con la teoría, la valencia primaria ó estado de oxidación del Co III en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ es de 3. Los 3 iónes cloruro saturan sus 3 valencias primarias, ya que los iónes que neutralizan la carga del ión central utilizan la valencia primaria. La valencia secundaria ó índice de coordinación del Co III es 6 y las moléculas de NH_3^+ usan esta valencia quedando situadas en la esfera de coordinación del metal (Fig. 1a), de manera que los iónes cloruro no pueden ser acomodados como grupos-ligantes, por lo que quedarán más alejados del ión y precipitarán fácilmente como AgCl al añadir iónes Ag .

En el caso de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ sólo hay 5 moléculas de NH_3^+ para satisfacer la valencia secundaria y en consecuencia un

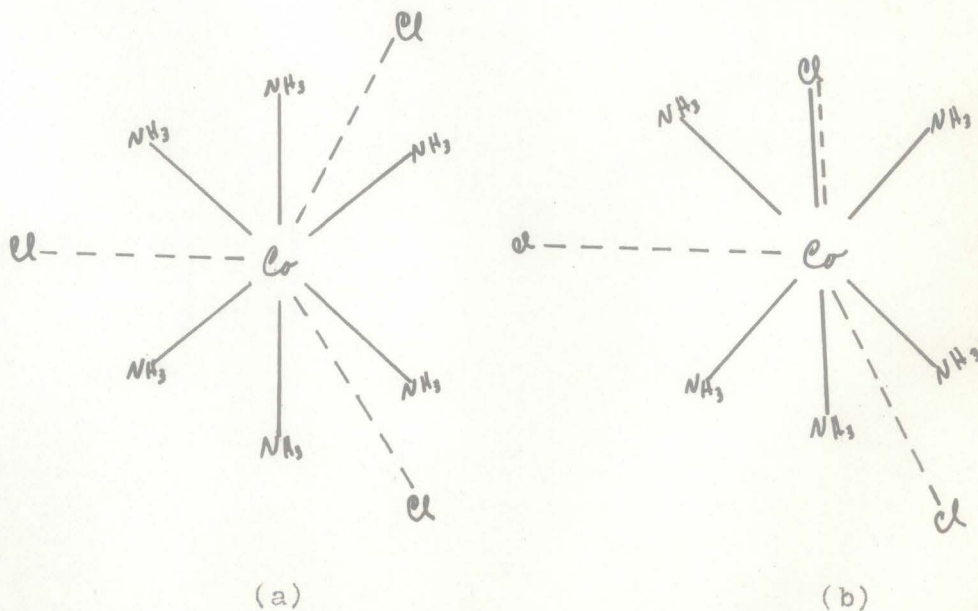


Fig. 1 Valencia Primaria y Secundaria del Cobalto III

ión Cl^- deberá desempeñar doble función y satisfacer al mismo tiempo una valencia primaria y una secundaria (Fig. 1b) por lo que este ión no precipitará ya que está más fuertemente unido al cobalto.

TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO

La Teoría del Campo Cristalino fué desarrollada por Bethe y Van Vleck. Esta teoría asume que la única interacción entre el metal ión y los ligandos es la electrostática.

Para entender claramente los efectos del campo cristalino es necesario tener una idea de la relación de los orbitales "d". La figura 2 muestra los 5 orbitales "d" y su arreglo en el espacio.

Estos 5 orbitales se encuentran degenerados y si un campo esférico de carga negativa es colocado alrededor del ión central, todos los orbitales serán elevados en su energía como resultado de la repulsión entre el campo negativo y los electrones de los orbitales, pero estos 5 orbitales "d" permanecerán degenerados. Debido a la diferente interacción entre los orbitales "d" y los orbitales de los ligandos, se pierde esta degeneración.

ración y se produce un desdoblamiento dando como consecuencia 2-niveles energéticos: el " eg " formado por los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y el d_{z^2} y el " t_{2g} " formado por los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} .

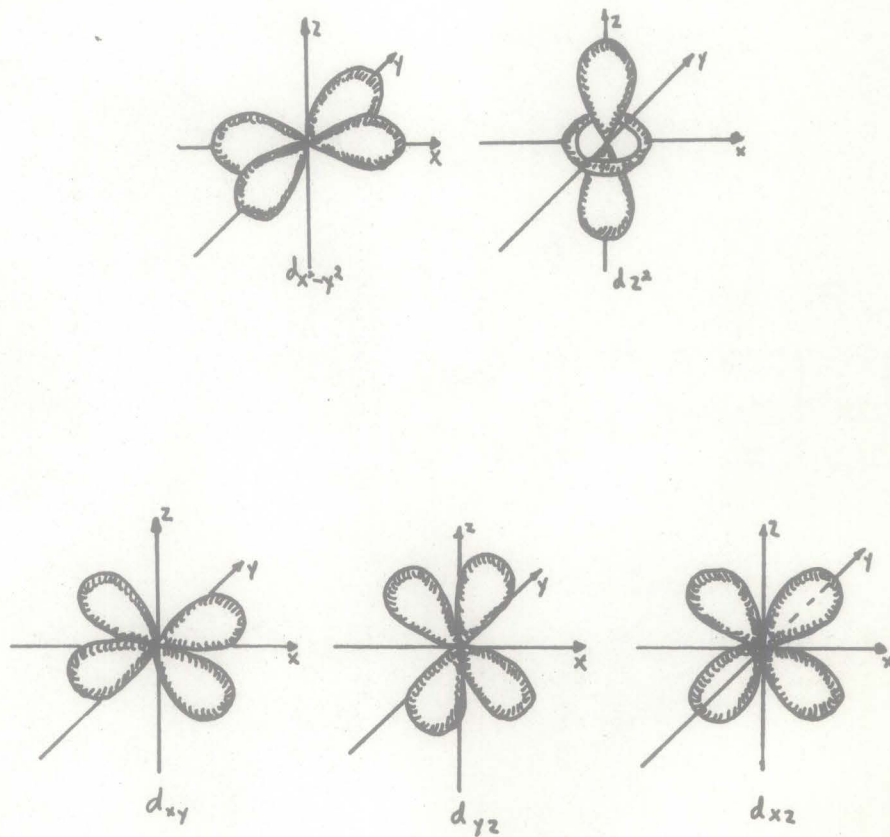


Fig. 2 Configuraciones espaciales de los orbitales " d ".

Coordinación Octaédrica:

Si consideramos al ión metálico colocado en el centro de un sistema coordinado y a 6 ligandos en posición octaédrica a lo largo de los ejes (Fig. 3), notamos que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} (nivel "eg"), están con sus cargas concentradas hacia las cargas de los ligandos, mientras que los d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (nivel "t_{2g}"), sus cargas se encuentran entre los ejes, por lo que la interacción electrostática es más fuerte en los "eg" que en los "t_{2g}" y a esto se debe la forma del desdoblamiento de los orbitales "d" por un campo octaédrico (Fig. 4)

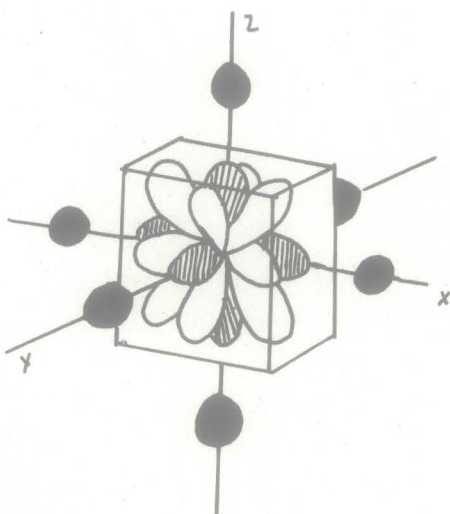


Fig. 3 Orbitales "d" en un campo octaédrico

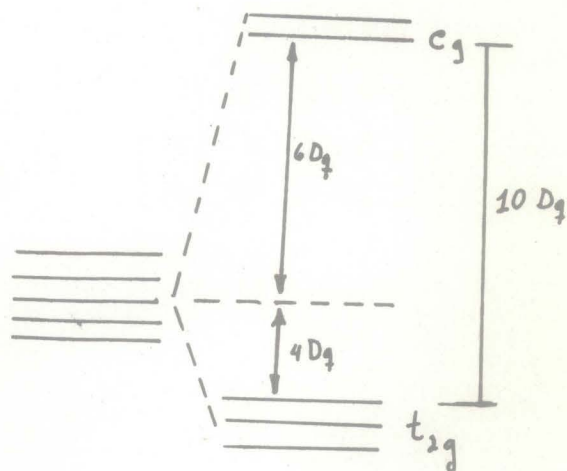


Fig. 4 Degeneración de los 5 orbitales "d" por un ligando en campo octaédrico.

Coordinación Tetraédrica:

Si por el contrario se consideran 4 ligandos colocados en los vértices alternados de un cubo rodeando al ión central (Fig. 5), se vé que ninguno de ellos está directamente sobre algún orbital "d" del metal, pero sin embargo se encuentran más próximos a los d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} que a los $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} y en consecuencia la interacción electrostática será mayor aquí con los niveles " t_{2g} " que con los "eg" (Fig. 6.

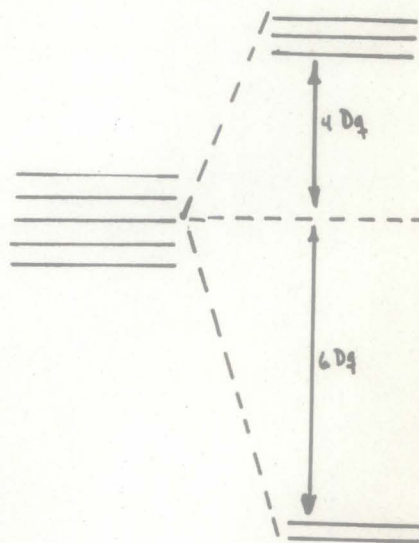
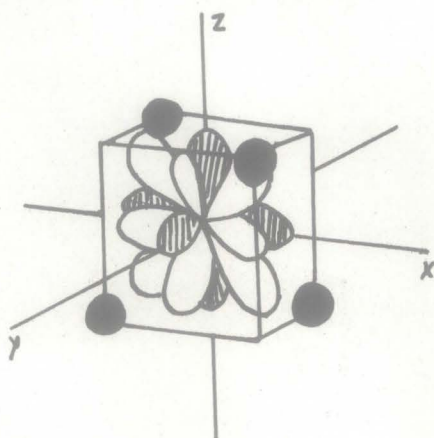


Fig. 5 Orbitales "d" en geometría tetraédrica.

Fig. 6 División de los orbitales "d" en un campo tetraédrico.

Coordinacion Cuadrado Plana:

Se considera geometría cuadrado plana cuando en un complejo octaédrico, dos de los ligandos colocados sobre el mismo eje, se alejan hasta el infinito. Este tipo de distorsión no es

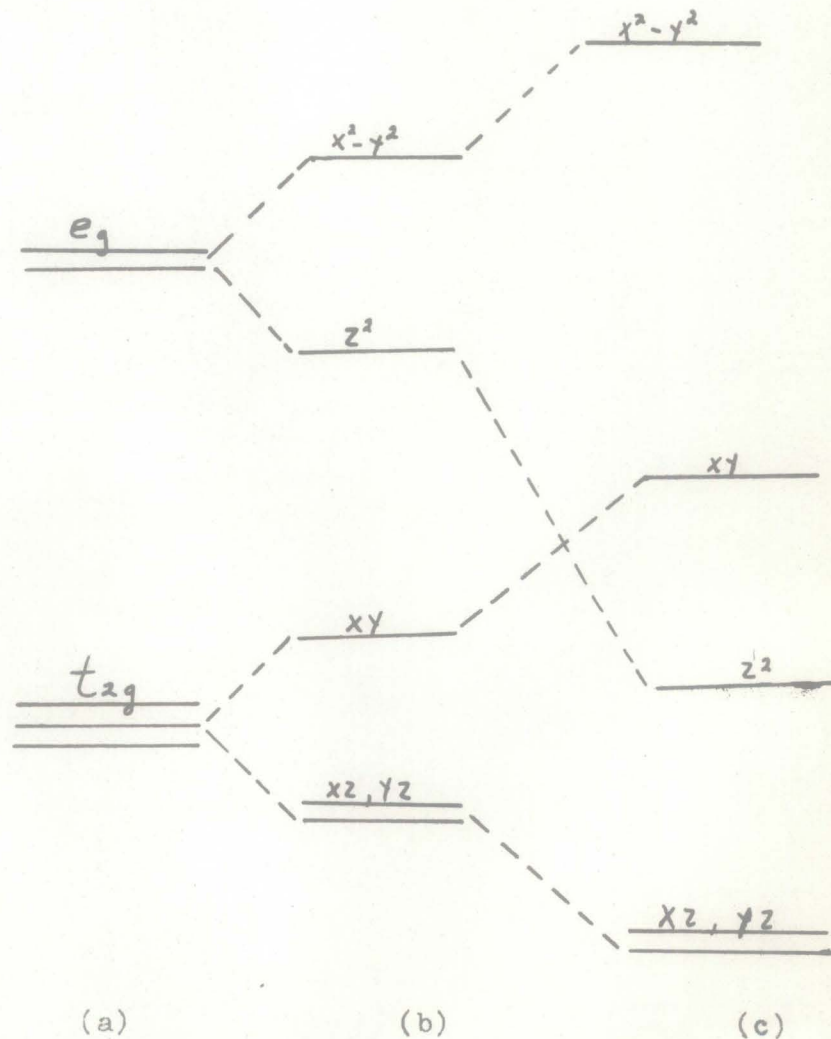


Fig. 7. Distorsión de un complejo (a) através de una simetría tetragonal (b) hasta el límite del cuadrado plano.

muy frecuente porque hay pérdida de energía de enlace, pero, sin embargo, surgen otros cambios dentro de los orbitales que lo hacen estabilizarse. Primero desaparece la degeneración de los orbitales " eg " y desaparece la triple degeneración de los orbitales " t_{2g} ": el d_{z^2} se hace más estable que el $d_{x^2-y^2}$. Cuando la distorsión progresa, el nivel d_{z^2} llega a menor energía que el d_{xy} y los ligandos ya se han separado por completo del metal (Fig. 7).

La teoría del Campo Cristalino puede explicar fácilmente las propiedades magnéticas de los complejos de los metales de transición.

Estos compuestos poseen electrones en los niveles " d " y en presencia de un campo cristalino, estos electrones tienden a ocupar los orbitales " d " de menor energía, tratando de evitar en todo lo posible la repulsión de los grupos ligantes.

Para que los electrones se apareen, se requiere una cantidad de energía que alcance a vencer la interacción de repulsión que existe entre dos electrones que ocupan el mismo orbital. Si la estabilidad ganada es lo suficientemente grande como para superar la pérdida de estabilidad debida al apareamiento, los electrones se aparean y el complejo resultante será de "bajo spin". Si la separación producida por el campo cristalino

($10 Dq$) no es suficiente, los electrones continuarán sin aparearse y el complejo será de "alto spin" (Fig. 8)

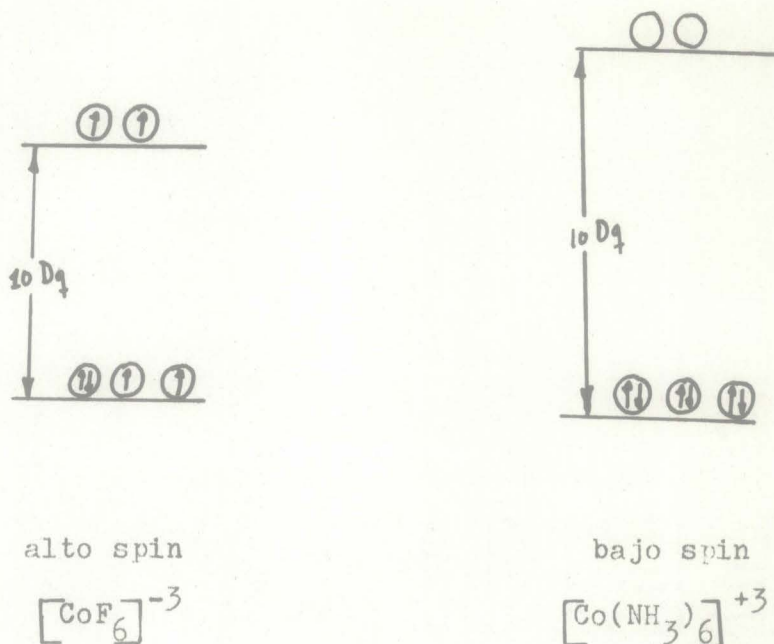


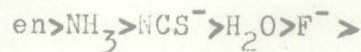
Fig. 8 Separaciones relativas ($10 Dq$) de los orbitales "d" - por el campo cristalino, en complejos de Co III de bajo spin y alto spin.

En general, la capacidad de los grupos ligantes para producir la separación por campo cristalino, decrece en el siguiente orden:

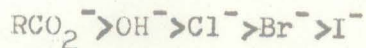
Ligantes de campo intenso



Ligantes de campo intermedio



Ligantes de campo débil



Otro gran éxito de la teoría del campo cristalino ha sido la interpretación de los colores de los compuestos de los metales de transición. Como consecuencia de las diferencias de energía existentes entre los orbitales " d ", la excitación de un electrón de un nivel más bajo a un nivel más alto, puede lograrse por absorción de luz visible y por esta razón, el complejo aparece coloreado. La transición electrónica ocurre de un electrón " t_{2g} " a un orbital " e_g ". Cuando los complejos tienen más de un electrón en los orbitales " d " los espectros de absorción son más complicados porque el número de transiciones electrónicas posibles es mayor.

La magnitud de la separación de los niveles " t_{2g} " y " e_g " ($10 Dq$) es la correspondiente a la energía de la luz visible que absorbe.

Factores que afectan la magnitud del $10 Dq$.

Son varios los factores que afectan la magnitud del $10 Dq$, entre los cuales los más importantes son:

a) La carga iónica sobre el ión metálico. Si la carga del ión central aumenta, éste atrae con mayor intensidad a los ligandos, por lo que las interacciones son mayores y el valor del $10 Dq$ aumenta también.

b) El radio del ión central, Si los complejos son con el mismo ligando, el valor del $10 Dq$ aumenta entre un 30% y un 50% al pasar de la primera serie de los metales de transición a la segunda y ocurre aproximadamente igual al pasar de la segunda a la tercera.

c) La naturaleza de los ligandos. Para un mismo ión central, el valor del $10 Dq$ varía al cambiar el ligando.

Energía de Estabilización del Campo Cristalino.

Las energías de estabilización del campo cristalino varían según el número de electrones en los orbitales "d" y según el complejo sea de campo fuerte (bajo spin) ó campo débil (alto spin) (Figs. 9 y 10).

" d "	Configuración	Electrones desaparecidos	Energía de estabilización del Campo Cristalino
d ¹	t _{2g} ¹	1	-4Dq
d ²	t _{2g} ²	2	-8Dq
d ³	t _{2g} ³	3	-12Dq
d ⁴	t _{2g} ³ eg ¹	4	-6Dq
d ⁵	t _{2g} ³ eg ²	5	0Dq
d ⁶	t _{2g} ⁴ eg ²	4	-4Dq+P*
d ⁷	t _{2g} ⁵ eg ²	3	-8Dq+2P
d ⁸	t _{2g} ⁶ eg ²	2	-12Dq+3P
d ⁹	t _{2g} ⁶ eg ³	1	-6Dq+4P
d ¹⁰	t _{2g} ⁶ eg ⁴	0	0Dq+5P

CAMPO DEBIL

Fig. 9 Efecto del campo cristalino para un campo octahédrico débil (alto spin)

*" P " es energía de apareamiento.

" d "	Configuración	Electrones desaparecidos	Energía de estabilización del Campo Cristalino
d ¹	t _{2g} ¹	1	-4Dq
d ²	t _{2g} ²	2	-8Dq
d ³	t _{2g} ³	3	-12Dq
d ⁴	t _{2g} ⁴	2	-16Dq + P*
d ⁵	t _{2g} ⁵	1	-20Dq + 2P
d ⁶	t _{2g} ⁶	0	-24Dq + 3P
d ⁷	t _{2g} ⁶ e _g ¹	1	-18Dq + 3P
d ⁸	t _{2g} ⁶ e _g ²	2	-12Dq + 3P
d ⁹	t _{2g} ⁶ e _g ³	1	-6Dq + 4P
d ¹⁰	t _{2g} ⁶ e _g ⁴	0	0Dq + 5P

CAMPO FUERTE

Fig. 10. Efecto del Campo Cristalino para un campo fuerte (bajo spin)

* " P " es energía de apareamiento.

DIAGRAMAS TANABE-SUGANO

Los diagramas Tanabe-Sugano están contruidos en forma cuantitativa para relacionar las energías correspondientes al ión libre y las que tendría bajo la acción de un campo dábil y fuerte.

En el diagrama, las unidades de la ordenada son E/B y las de la abcisa son Dq/B , de donde B es uno de los parámetros de Racah, que indica la magnitud de las repulsiones interelectrónicas.

El diagrama Tanabe-Sugano para la configuración d^6 , mostrado en la Figura 11, tiene como término fundamental para el ión libre al $5D$ y con la acción de un campo cristalino se desdobla en $5t_{2g}$, que es ahora el nuevo estado fundamental y el $5e_g$ que es el excitado.

Cuando el estado fundamental $10 Dq/B$ es igual a 20, tiene lugar el apareamiento electrónico y el diagrama queda dividido en dos zonas: la de $10 Dq/B$ menor a 20 para complejos de alto spin (campo débil) y de $10 Dq/B$ mayor a 20 para complejos de bajo spin (campo fuerte).

Las transiciones electrónicas cumplen la regla de que-

sólo son posibles entre niveles de la misma multiplicidad y según esto, para complejos de alto spin, la única transición permitida es de ${}^5t_{2g}$ a 5e_g y para los de bajo spin es de ${}^1A_{1g}$ a ${}^1T_{1g}$ y de ${}^1A_{1g}$ a ${}^1T_{2g}$.

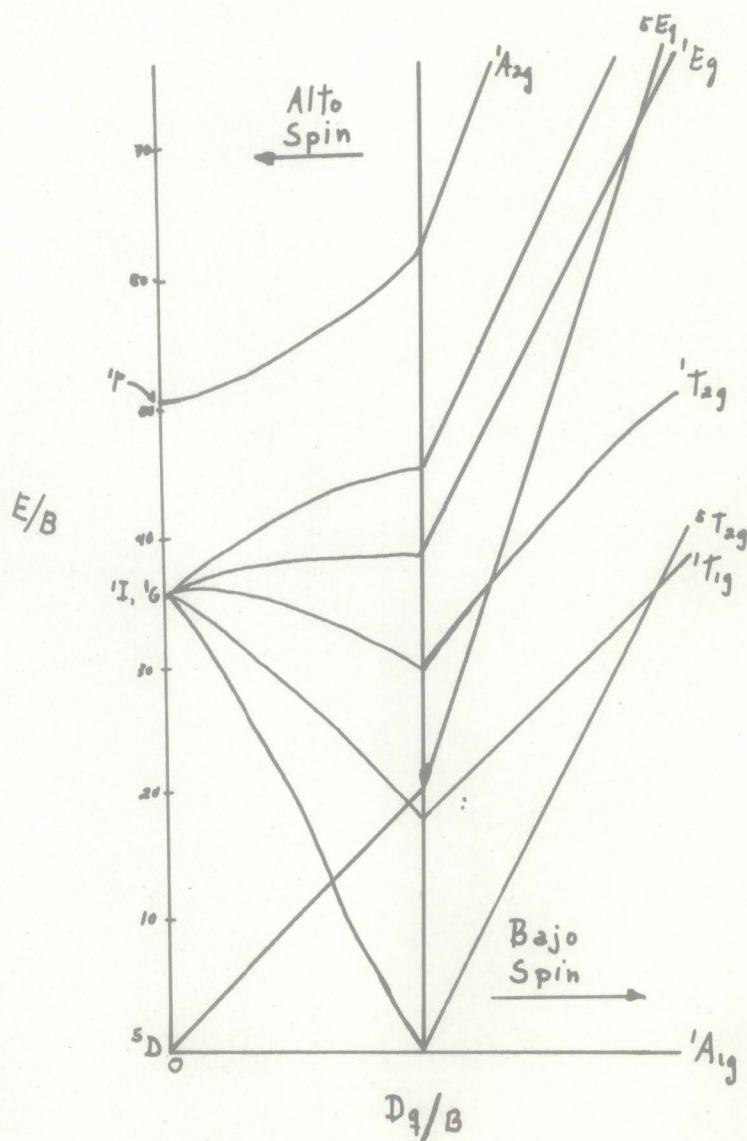


Fig. 11 Diagrama Tanabe-Sugano para la configuración d^6

P A R T E E X P E R I M E N T A L

OBTENCIÓN DE LOS COMPLEJOS

1.- Cloruro de tri-etilendiamina cobalto III. $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$.

En un matraz erlenmeyer se colocan 12 ml. de etilendiamina (en) y se mezclan con 25 ml. de agua. Se enfría la disolución en un baño de hielo y se agregan 10 ml. de HCl 10 N. Se le añaden 15 grs. de CoCl_2 previamente disueltos en 25 ml. de agua fría y con 2 grs. de Carbón activado y 2 grs. de PbO_2 . La mezcla se agita con agitador magnético por 3 horas. La disolución se calienta en un baño de vapor durante media hora.

Se filtra el carbón activado y se lava con agua tibia el precipitado juntando el líquido de lavado con las aguas madres que contienen el complejo en solución. A este complejo se le agrega un poco de alcohol etílico absoluto para facilitar la precipitación. Se filtra y se secan los cristales.

2.- Cloruro de hexamincobalto III. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Se mezclan en un erlenmeyer 60 ml. de amoníaco con 10 grs. de NH_4Cl y se les agrega lentamente 20 grs. de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ finamente pulverizado en el mortero. Se agregan 2 grs. de Carbón activado y se agita la suspensión café añadiendo lentamente

20 ml. de H_2O_2 a 50 volúmenes. Cuando la efervescencia ha cesado se agregan lentamente 60 ml. de HCl concentrado. Se agita por 5 min. y dejamos en baño de arena durante 20 min. Enfriamos y filtramos el acrbón activado. La solución naranja se concentra un poco y se deja reposar un día para que precipiten los cristales naranja de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

3.- Cloruro de cloropentammincobalto III. $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

Se disuelven 10 grs. de NH_4Cl en 60 ml de NH_3 concentrado y se le agregan lentamente y agitando 20 grs. de $[Co(H_2O)_6]Cl_2$. Agitando la suspensión café, se añaden lentamente 20 ml de H_2O_2 a 50 volúmenes. Cuando la efervescencia ha cesado, agregar 60 ml. de HCl concentrado muy lentamente. Agitar un poco y dejar en baño de arena durante 20 min. Se enfría y se filtran los cristales púrpura del $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Se lavan con varias porciones de H_2O helada y después con HCl 6N.

4.- Acetil-acetonato de cobalto III. $[Co(acac)_3]$.

En un matraz erlenmeyer se mezclan 2.5 grs. de $CoCO_3$ y 20 ml. de acetil acetona y se calienta a una temperatura de 80 ó 90 C. Se adiciona lentamente 30 ml. de H_2O_2 al 10% terminando la adición en 30 min. La mezcla se enfría en un baño de hielo--sal y se filtra el producto.

Para purificar el complejo se disuelve en 25 ml. de benceno caliente y se mezcla con 100 ml. de éter de petróleo. La mezcla se enfría en un baño de hielo-sal, se filtran los cristales verdes y se secan al aire.

5.- Carbonato de cobalto III. $[\text{Co}(\text{CO}_3)_6]\text{Na}_3$.

A 50 ml. de una solución que contiene 0.1 mol. (29.1 grs.) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ preparado a partir de CoCO_3 y HNO_3 , se agregan 10 cc. de H_2O_2 al 30% y luego poco a poco y con agitación 40.2 grs. de NaHCO_3 (.5M) en 50 ml. de H_2O fría son agregados.

El producto se filtra y se lava con varias porciones de agua fría.

Espectros Visibles y Ultravioleta.

Los espectros de todos los complejos se corrieron en un aparato espectrofotómetro Beckman DBG.T.

Las bandas de absorción para todos estos espectros fueron las siguientes en $\text{m}\mu$ y cm^{-1} :

Complejo	m μ		cm ⁻¹	
[Co(en) ₃]Cl ₃	468	340	21,367.5	29,411
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	478	340	20,902	29,411
[Co(NH ₃)Cl]Cl ₂	526	360	19,011.4	27,777.7
[Co(acac) ₃]	596	356	16,778.5	28,089
[Co(CO ₃) ₆]Na ₃	524	322	19,083.9	31,055.9

Determinación de Energías con el Diagrama Tanabe-Sugano.

Para efectuar los cálculos de las energías de apertura del campo cristalino, se toma en cuenta la posición de las bandas de absorción de cada complejo. Como en todos los casos se tienen dos bandas (2 transiciones electrónicas), el caso es de bajo spin y por lo tanto, se empleará la parte derecha del diagrama.

Las transiciones electrónicas correspondientes a las dos bandas serán:



al cual corresponde la frecuencia de menor energía ν_1 .



al que corresponde la frecuencia ν_2 .

y relacionando las dos energías $\frac{\nu_2}{\nu_1}$ se obtiene en el diagrama el valor de la abcisa que corresponde al Dq/B y una vez fijada ésta,

se traza una línea vertical a partir de ella y en el punto en que se intersecta con ${}^1T_{2g}$ se lee el valor de la ordenada correspondiente a E/B. Como el valor E se conoce (el de la transición de menor energía), es posible determinar el valor del parámetro de Racah " B ", con el cual se obtiene el valor de la energía de apertura del campo cristalino $10 Dq$.

ESTECTROS DE ABSORCION Y DETERMINACION DEL 10 Dq
PARA CADA COMPLEJO

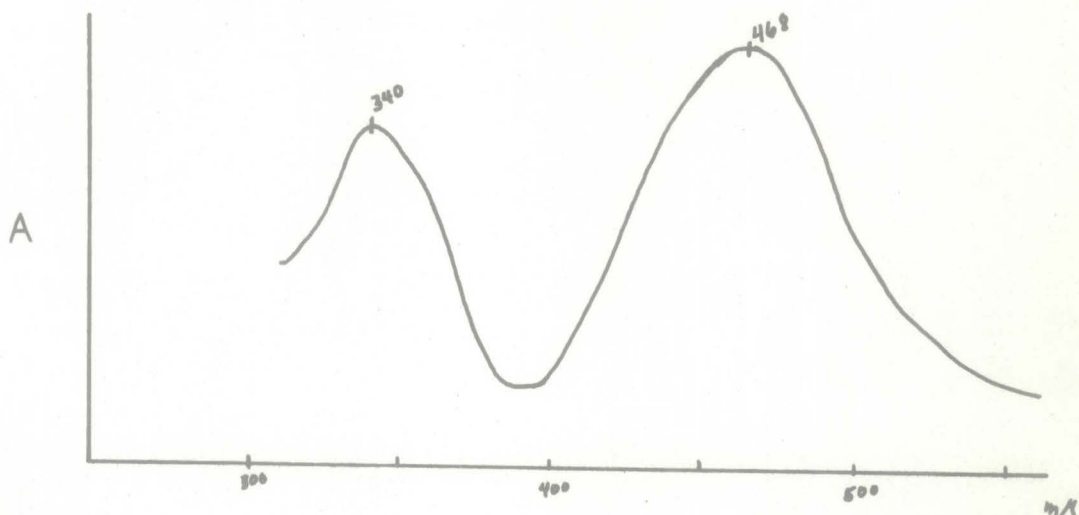
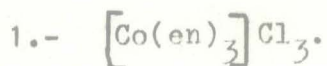


Fig. 12 Espectro de absorción del $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

Cálculos del 10 Dq:

$$\frac{{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}}{{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1}} = \frac{29,410}{21,367} = 1.376$$

Se encontró que para esta relación de energías el Dq/B es 3.60 y el valor de E/B correspondiente al primer tránsito electrónico es 33.39. Conociendo el valor de $E = 21,367.5$ se determina el valor del parámetro B resultando igual a 639.8.

De estos razonamientos se obtiene el 10 Dq:

$$10 \text{ Dq} = 10 \times 3.60 \times 639.8$$

$$10 \text{ Dq} = 23,033.5$$

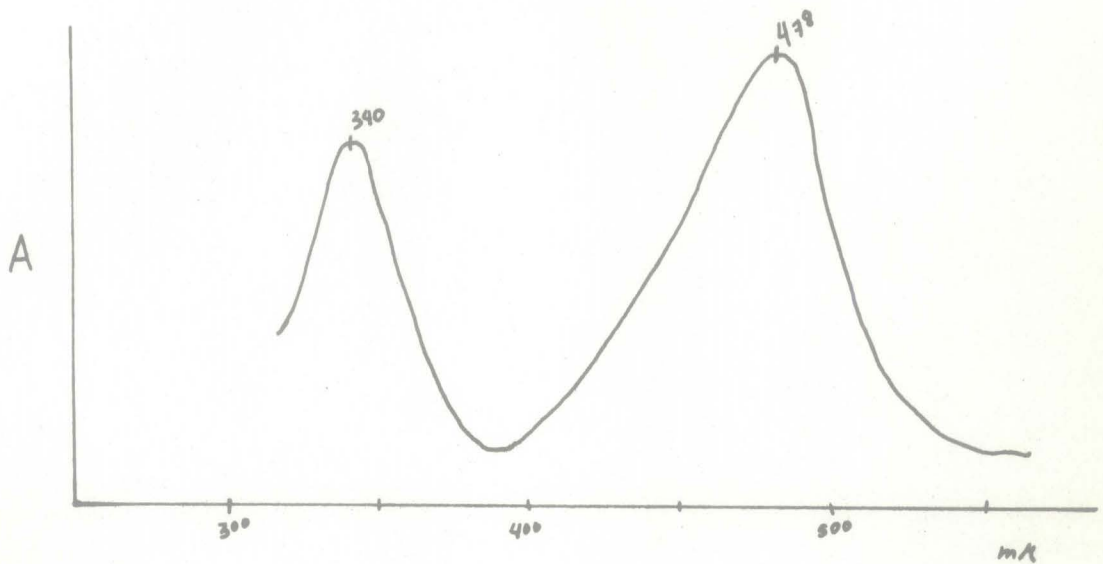
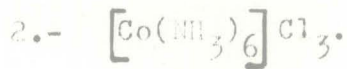


Fig. 13 Espectro de absorción del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Cálculos del $10 Dq$:

$$\frac{{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}}{{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1}} = \frac{29,411}{20,902} = 1.40$$

Para esta relación de energías el Dq/B es 3.43 y el valor de E/B que corresponde al primer tránsito electrónico es 31.50. Conociendo el valor de $E = 20,902$ se determina el valor del parámetro B , resultando igual a 663.55.

Con estos datos se obtiene el $20 Dq$:

$$10 Dq = 10 \times 3.43 \times 663.55$$

$$10 Dq = 22,780$$

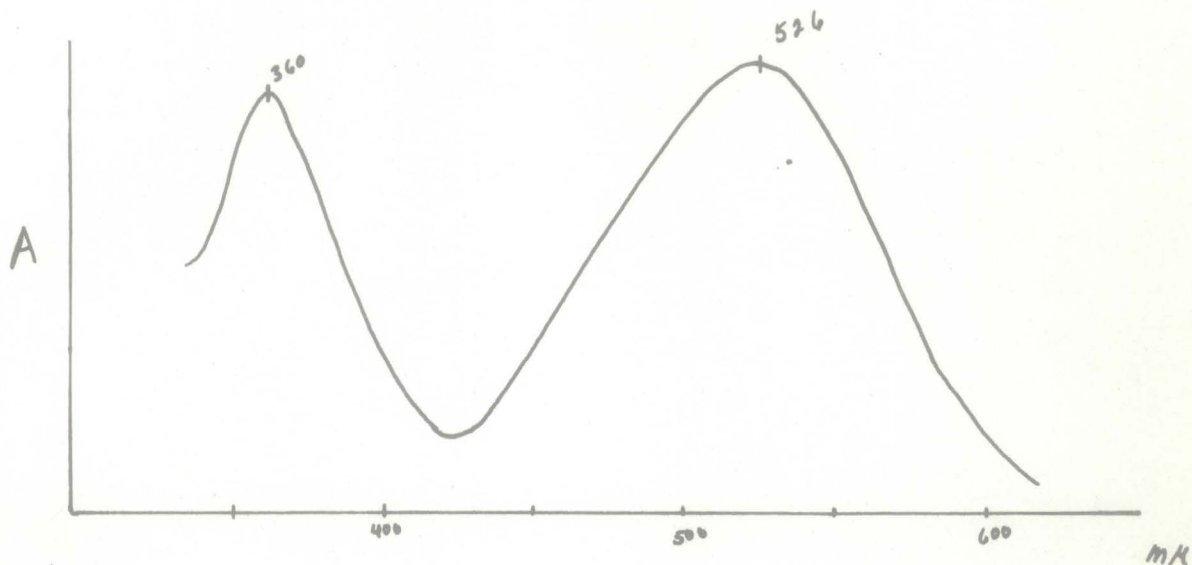


Fig. 14 Espectro de absorción del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Cálculos del $10 Dq$:

$$\frac{{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}}{{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1}} = \frac{27,777.7}{19,011.4} = 1.46$$

Para esta relación de energías el Dq/B es 3.92 y el valor de E/B que corresponde al primer tránsito electrónico es 30. Conociendo el valor de $E = 19,011.4$ se determina el valor del parámetro B , resultando igual a 633.7

Con estos datos se obtiene el $10 Dq$:

$$10 Dq = 10 \times 3.92 \times 633.7$$

$$10 Dq = 24,860$$

4.- $[\text{Co}(\text{acac})_3]$.

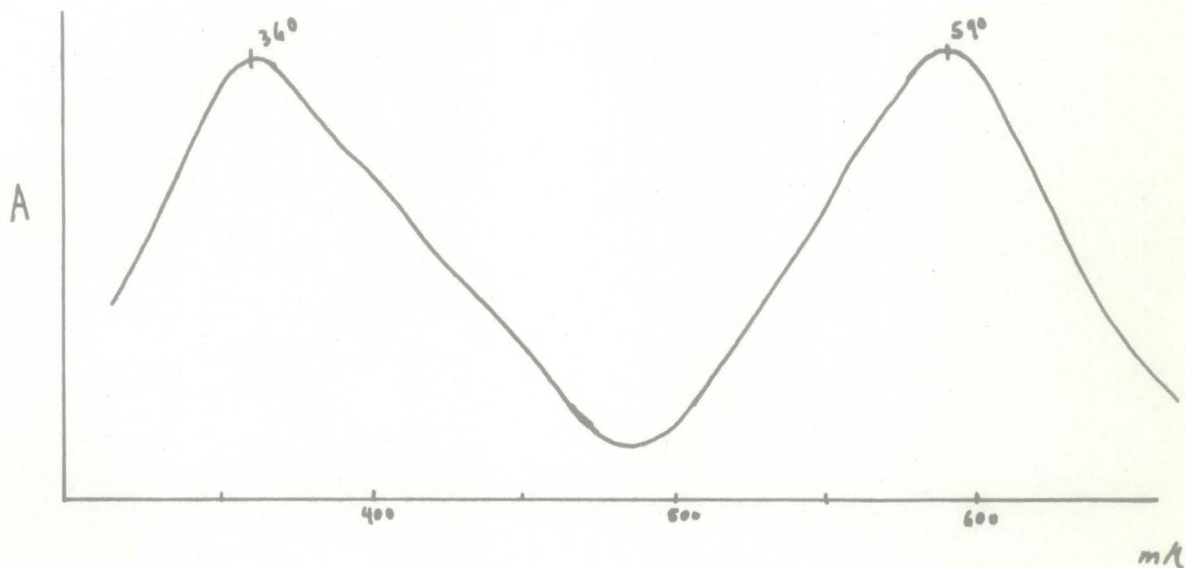


Fig. 15 Espectro de absorción del $[\text{Co}(\text{acac})_3]$

Cálculos del $10 Dq$:

$$\frac{{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}}{{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1}} = \frac{27,777.7}{16,778.5} = 1.65$$

Para esta relación de energías el Dq/B es 2.03 y el valor de E/B que corresponde al primer tránsito electrónico es 18.3. Conociendo el valor de $E = 16,778.5$ se determina el valor del parámetro B , resultando igual a 916.8.

Con estos datos se obtiene el $10 Dq$:

$$10 Dq = 10 \times 2.03 \times 916.8$$

$$10 Dq = 18,594.8$$

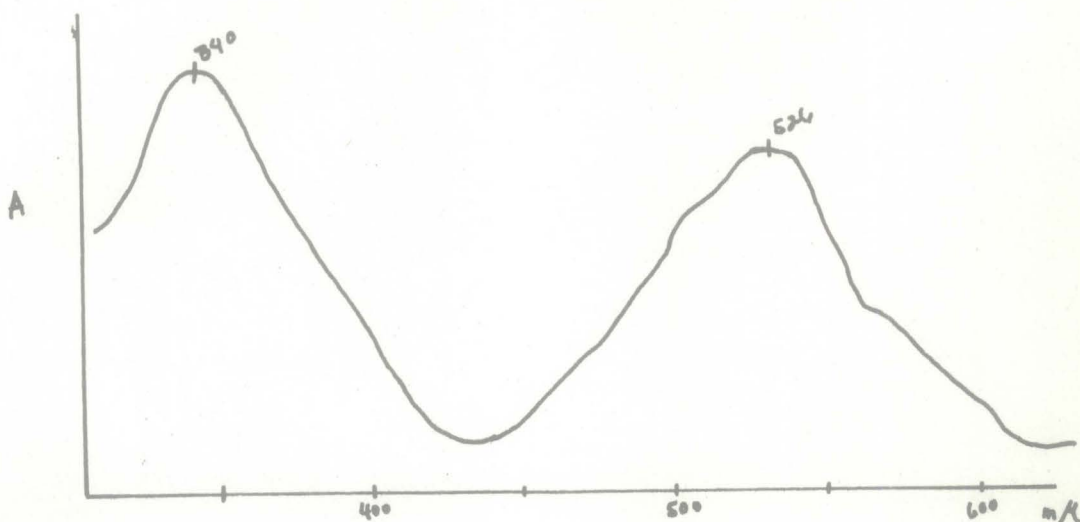
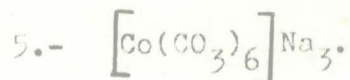


Fig. 16 Espectro de absorción del $[\text{Co}(\text{CO}_3)_6]\text{Na}_3$

Cálculos del $10 Dq$:

$$\frac{{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}}{{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}} = \frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{31,055.9}{19,083.9} = 1.62$$

Para esta relación de energías el Dq/B es 2.19 y el valor de E/B que corresponde al primer tránsito electrónico es 19.06. Conociendo el valor de $E = 19,083.9$ se determina el valor del parámetro B , resultando igual a 1001.2.

Con estos datos se obtiene el $10 Dq$:

$$\begin{aligned} 10 Dq &= 10 \times 2.19 \times 1001.2 \\ 10 Dq &= 21,927.3 \end{aligned}$$

DETERMINACION DEL PARAMETRO " f " PARA CADA COMPLEJO

Los valores determinados del $10 Dq$ están en función de dos factores, uno respecto al ión metálico y otro respecto al ligando.

$$10 Dq = f_{\text{ligando}} \times g_{\text{ión metálico}}$$

Si tomamos el valor de " g " dado por Jorgensen (C. K. Jorgensen "Oxidation numbers and oxidation states" Springer, New-York, 1969), los valores de " f " para los complejos estudiados-serán:

Complejo	$10 Dq \text{ cm}^{-1}$	$g \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	f
$[\text{Co}(\text{en})_3] \text{Cl}_3$	23,033.5	18.2	1265.5
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$	22,780.0	18.2	1251.6
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$	24,860.0	18.2	1365.9
$[\text{Co}(\text{acac})_3]$	18,594.8	18.2	1021.7
$[\text{Co}(\text{CO}_3)_6] \text{Na}_3$	21,927.3	18.2	1024.8

INTERPRETACION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Comparando los datos obtenidos, con los dados por la literatura (C. K. Jorgensen "Oxidation numbers and oxidation states", Springer, New York, 1969), se puede observar que todos se encuentran dentro de un rango aceptable de desviación:

Complejo	10 Dq cm ⁻¹	B cm ⁻¹	Energías de transición
[Co(en) ₃] ⁺³	23,033.5 (23,200)	639 (590)	29,411 29,500
			21,367 21,400
[Co(NH ₃) ₆] ⁺³	22,780 (22,900)		

Con todos los valores obtenidos del 10 Dq, se puede observar que cuando el ligando está unido por un Nitrógeno al ión central, la apertura de los orbitales es mayor y por lo tanto la estabilidad del complejo es más grande (valores de 10 Dq grandes), que cuando la unión del ligando es por un Oxígeno:

Complejo	10 Dq
Unión por N: [Co(en) ₃] ⁺³	23,033.5
[Co(NH ₃) ₆] ⁺³	22,780.0
Unión por O: [Co(acac)]	18,594.8
[Co(CO ₃) ₆] ⁺³	21,927.3

Otra observación es que cuando los complejos son bidentados (quelatos), presentan mayor estabilidad que los complejos con uniones sencillas.

Complejo	10 Dq
Bidentado: $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$	23,033.5
Sencillo: $[\text{Co}(\text{CO}_3)_6]^{+3}$	21,927.3

Se observó una variación muy grande en los valores del 10 Dq cuando existe el complejo con todos sus ligandos iguales y cuando se mezcla con otros:

Complejo	10 Dq
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	22,780
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$	24,860

Todos los valores del parámetro B (repulsiones interelectrónicas) para complejos unidos por Nitrógeno, son mucho menores que para los unidos por un Oxígeno, lo cual indica que el efecto "nefelauxético" es mayor para el Nitrógeno que para el Oxígeno, por lo tanto, la repulsión interelectrónica de los primeros es más chica y su estabilidad es mayor, lo cual se comprueba por los valores del 10 Dq obtenidos.

B I B L I O G R A F I A

- Basolo, Fred y Ronald Johnson, Química de los Compuestos de Coordinación, Barcelona: Editorial Reverté, S. A., 1967.
- Cotton, F. Albert y Geoffrey Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3rd. Edition, U.S.A.: Interscience Publishers, 1972.
- Gilreath, Esmarch S. Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry U.S.A.: Mc. Graw-Hill Book Company Inc. 1958.
- Huheey, James E., Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity, New York: Harper & Row, 1972.
- Huckel, Walter, Química Estructural Inorgánica, Barcelona: Editorial Reverté, S. A. 1953.
- Moeller, Therald, Inorganic Chemistry, New York: John Wiley & Sons, Inc. 1956.
- Inorganic Chemistry, Tomo III, P. 589, Bouches & Bailar, 1964.
- Australian Journal of Chemistry, Tomo XVIII, P. 1919, F.P. Bwyer, I.K. & Sargenson, 1968.

Inorganic Syntesis, Tomo V, P. 188, Brayanty & Fernelus, 1957.

Inorganic Syntesis, Tomo II, P. 221, J.P. Work, 1946.