

\$500-

Visto buen
~~Federico~~ Alley

UNIVERSIDAD DE MONTERREY

DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



UNIVERSIDAD
DE MONTERREY

APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL CAMPO
CRISTALINO A ALGUNOS COMPLEJOS
DIAMAGNÉTICOS DEL COBALTO III

LICENCIATURA EN QUIMICA CON ESPECIALIDAD
EN QUIMICA INDUSTRIAL

JAVIER JAUREGUI ARROYO

BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE MONTERREY

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 1975

040.54
J 41a
1975

800244

Este trabajo lo dedico con todo mi cariño a mis padres .
Es la culminación de una empresa que termina en el principio
de otra: dar a ellos lo más que pueda desinteresada y
amorosamente, tal como ellos me lo dieron todo a mí .Siendo
ambas tan solo dos de la cadena de ideales y anhelos que me
incitan , me invitan a vivir una vida real .

CONTENIDO

- 1- A manera de introducción .
- 2- Parte teórica .
- 3- Parte experimental .
- 4- Resultados .
- 5- Interpretación de los resultados .
- 6- Conclusiones .
- 7- Bibliografía .

A MANERA DE INTRODUCCION

Muy en los comienzos de la Ciencia Química se prepararon sustancias que parecían consistir en una mezcla estequiométrica de dos o más compuestos, cada uno de los mismos capaz de existencia independiente. Algunos de estos compuestos son las llamadas sales dobles, por ejemplo $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$; $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$; $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$ etc. La otra clase general de estas sustancias incluía a "los compuestos de adición", en las cuales una sal metálica estaba combinada con una o más moléculas neutras, en vez de con otra sal, entre éstas están: $NiCl_2 \cdot 6NH_3$ (amina), $Fe_2(CO)_9$ etc.

Estos compuestos captaron la investigación de aquél entonces; centrándose principalmente en los compuestos del Co(III), Pt(IV) y Pt(II).

Hacia fines del siglo XIX los que más predominaron en este campo fueron el Químico danés S.M. Jorgensen y el Químico Suizo Alfred Werner y fué este último quien tuvo la suficiente imaginación para deducir su "Teoría de la Coordinación". Esta Teoría, y las ideas posteriores de Lewis y Sidwick, dieron origen al llamado enlace coordinado.

Esta forma de explicar la unión Química fué ampliada por Pauling, quien la desarrolló hasta formular la "Teoría de las Ligaduras de Valencia" de gran popularidad entre 1930 y 1940; pero en la década de los 50 fué suplantada por la "Teoría del Campo de los Ligantes" desarrollada por Físicos, especialmente por J.H. Van Vleck.

Tal como la conocemos ahora, la teoría del Campo de los Ligantes evolucionó a partir de otra Teoría denominada "Teoría del Campo Cristalino" propuesta desde 1929 por Hans Bethe.

Las Teorías del Campo Cristalino y Ligando han tenido mucho éxito en la correlación de los hechos de la Química de los Metales de Transición - con las estructuras electrónicas; aspectos como facilidad de formación de complejos y estabilidad una vez formados, reactividad, espectros de absorción, propiedades magnéticas y estereoquímica se pueden tratar provechosamente tomando como base dichas Teorías.

En este trabajo nos hemos propuesto estudiar las propiedades espectroscópicas de varios complejos del Co(III) ; bajo la luz de la "Teoría del Campo Cristalino".

A pesar de la poca realidad física del modelo, ésta Teoría ha sido fundamental para el desarrollo de la Química Inorgánica por la buena calidad de los resultados que permite obtener y por las predicciones que puede realizar, sin hacer uso de cálculos tan complicados como la Teoría del Campo de los Ligantes.

Aquí haremos, pues, una aplicación real de la Teoría del Campo Cristalino.

PARTE TEORICA

TEORIA ELECTROSTATICA DEL CAMPO CRISTALINO

La teoría electrostática del campo cristalino, fue desarrollada - alrededor de 1930 por Bethe y Van Vleck, con el fin de discutir el efecto de la envoltura de los iones unidos a un metal de transición en un cristal, sobre los niveles de energía del ión metálico .

En otras palabras, la teoría trata a la interacción entre el ión metálico y los ligandos , como un problema puramente electrostático, -- considerando a los átomos de los ligandos como cargas puntuales.

La T.E.C.C. no toma en cuenta la naturaleza parcialmente covalente de los enlaces metal-ión ligando, y por consiguiente los fenómenos -- que tienen su origen en la covalencia resultan inexplicados.

Esta teoría centra su atención sobre las energías de los orbitales "d" del átomo central, y comienza por considerar el efecto - sobre estas energías de los ligandos circundantes .

En ausencia de cualquier influencia externa, los 5 orbitales 3d del átomo central son de la misma energía y equivalentes en todos los aspectos menos en su orientación en el espacio .

Se representan como d_{z^2} ; $d_{x^2-y^2}$; d_{xy} ; d_{xz} y d_{yz} .
(figura # 1) .

SEPARACION DE LOS ORBITALES "d" POR ACCION DE CAMPOS ELECTRSTATICOS

Las geometrías más frecuentés en los compuestos de coordinación son la octaédrica y la tetraédrica, veremos las interacciones metal-ión ligando en cada caso.

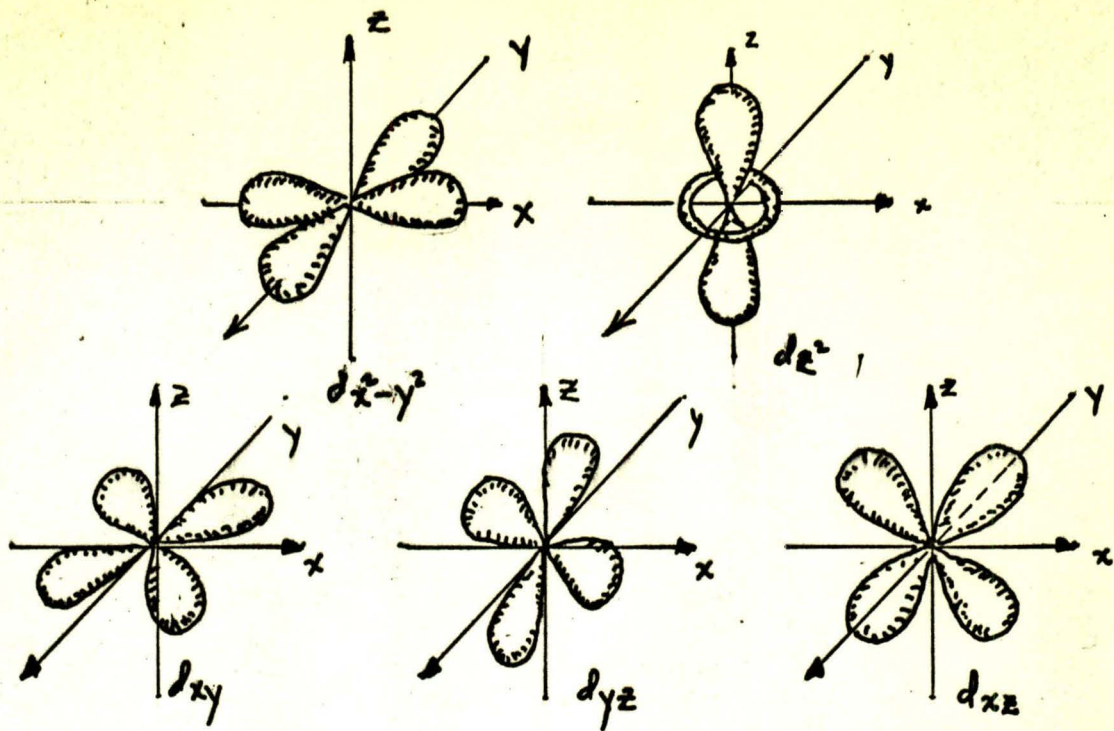


Fig. 1 Formas angulares de orbitales 3d

Geometría Octaédrica:

Consideremos al ión metálico en el centro de un sistema coordinado, y los 6 ligando en posición octaédrica viniendo a lo largo de los ejes, (Fig. No. 2)

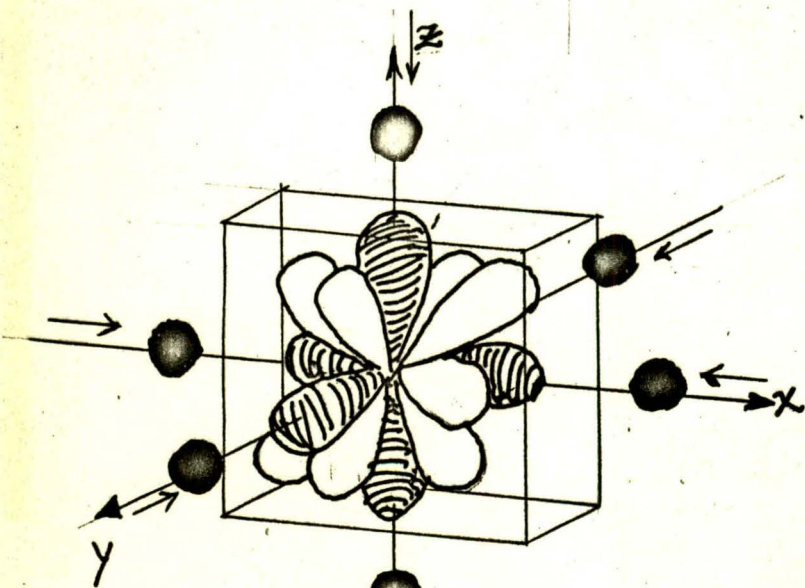


Fig. 2 Orbitales "d" en un campo octaédrico (los orb. "e_g" están sombreados)

Teniendo en cuenta la forma de los orbitales "d" vemos que tanto los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} poseen lóbulos dirigidos entre las cargas, de esto se deduce que la interacción electrostática es mayor con los dos primeros que con los otros dos, y en consecuencia los orbitales "d" se desdoblan en dos clases de niveles energéticos, el t_{2g} constituido por d_{xy} , d_{xz} y

d_{yz} , y el "eg" por $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} .

Los orbitales "eg" son de energía mayor que los orbitales t2g.

(Fig. 3a)

a) Complejo Octaédrico

b) Complejo tetraédrico

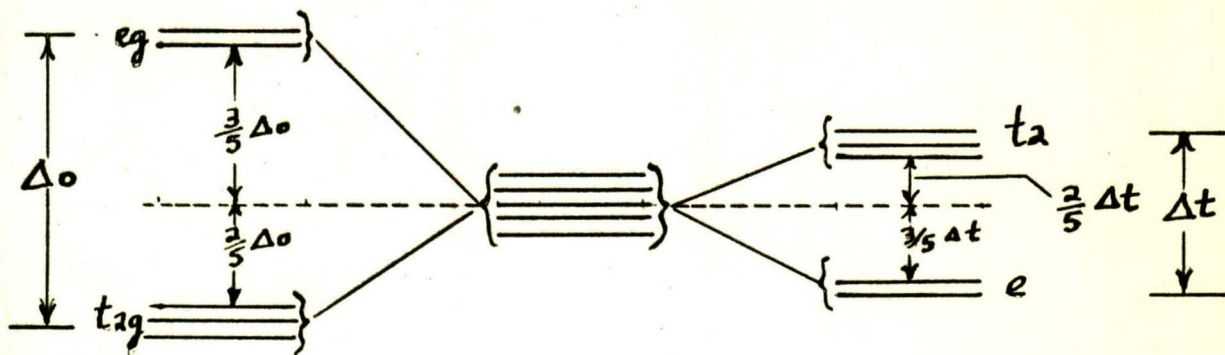


Fig. 3: Diagrama de niveles de energía que muestra la separación de un conjunto de orbitales "d" causada por campos cristalinos octaédricos y tetraédricos.

En la fig. 3 se ha llamado Δ_o o $10D_q$ a la diferencia entre las energías de los orbitales eg y t2g. Como se ve, los niveles están ubicados $\frac{3}{5} \Delta_o$ por encima y los niveles t2g; $\frac{2}{5} \Delta_o$ por debajo del nivel correspondiente a los orbitales "d" degenerados. Esto implica que el aumento de la energía de los orbitales eg: $2 \times \frac{3}{5} \Delta_o = \frac{6}{5} \Delta_o$ es igual a $3 \times \frac{2}{5} \Delta_o = \frac{6}{5} \Delta_o$ la disminución de la energía de los orbitales t2g, con lo que se cumple así la "preservación del centro de gravedad" del conjunto de niveles.

Coordinación Tetraédrica:

Por un razonamiento análogo se demuestra que el campo electrostática de cuatro cargas que rodean a un ión y están ubicadas en los vértices de un tetraedro, produce la separación de orbitales que muestra la fig. 3b.

En este caso resulta que, considerando las propiedades espaciales de

los orbitales "d" con respecto a un conjunto de 4 cargas negativas distribuidas en forma tetraédrica (Fig. No. 4) ;

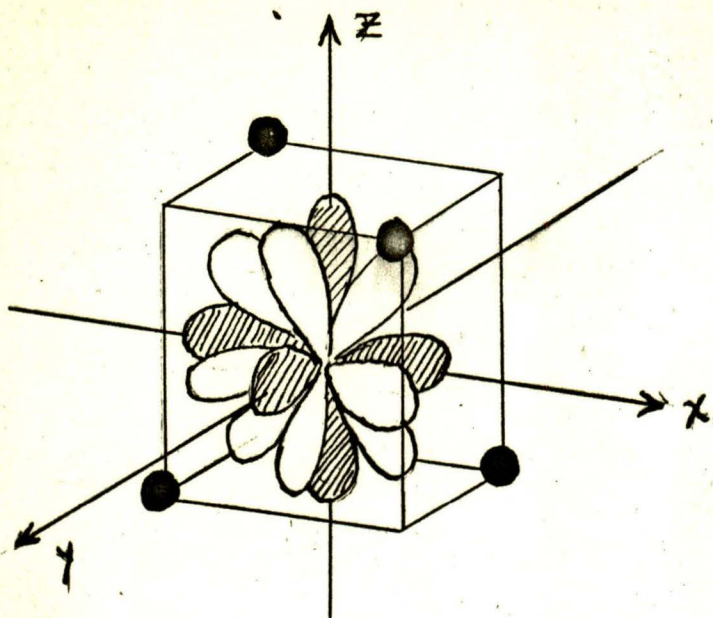


Fig 4- Orbitales "d" en un campo tetraédrico

los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{zx} son menos estables que los orbitales d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$. La separación energética se denomina Δt

ó $10 Dq$ y para un mismo ión central y ligandos iguales se tiene que

$$\Delta t = \frac{4}{9} \Delta o$$

Consideremos ahora un complejo octaédrico MX_6 del cual lentamente alejamos dos ligandos trans, por ejemplo situados en el eje z. En cuanto la distancia de M^{n+} a estos dos li-

gandos se hace mayor que la distancia de los otros 4, surgen nuevas diferencias de energía entre los orbitales "d". Primero, desaparece la degeneración de los orbitales eg, el orbital d_z^2 se hace más estable que el $d_{x^2-y^2}$; al mismo tiempo también desaparece la triple degeneración de los orbitales t_{2g}. A medida que se alejan los ligandos que están sobre el eje z, los orbitales yz y xz ^{que} continúan equivalentes, se hacen más estables que el orbital xy, .

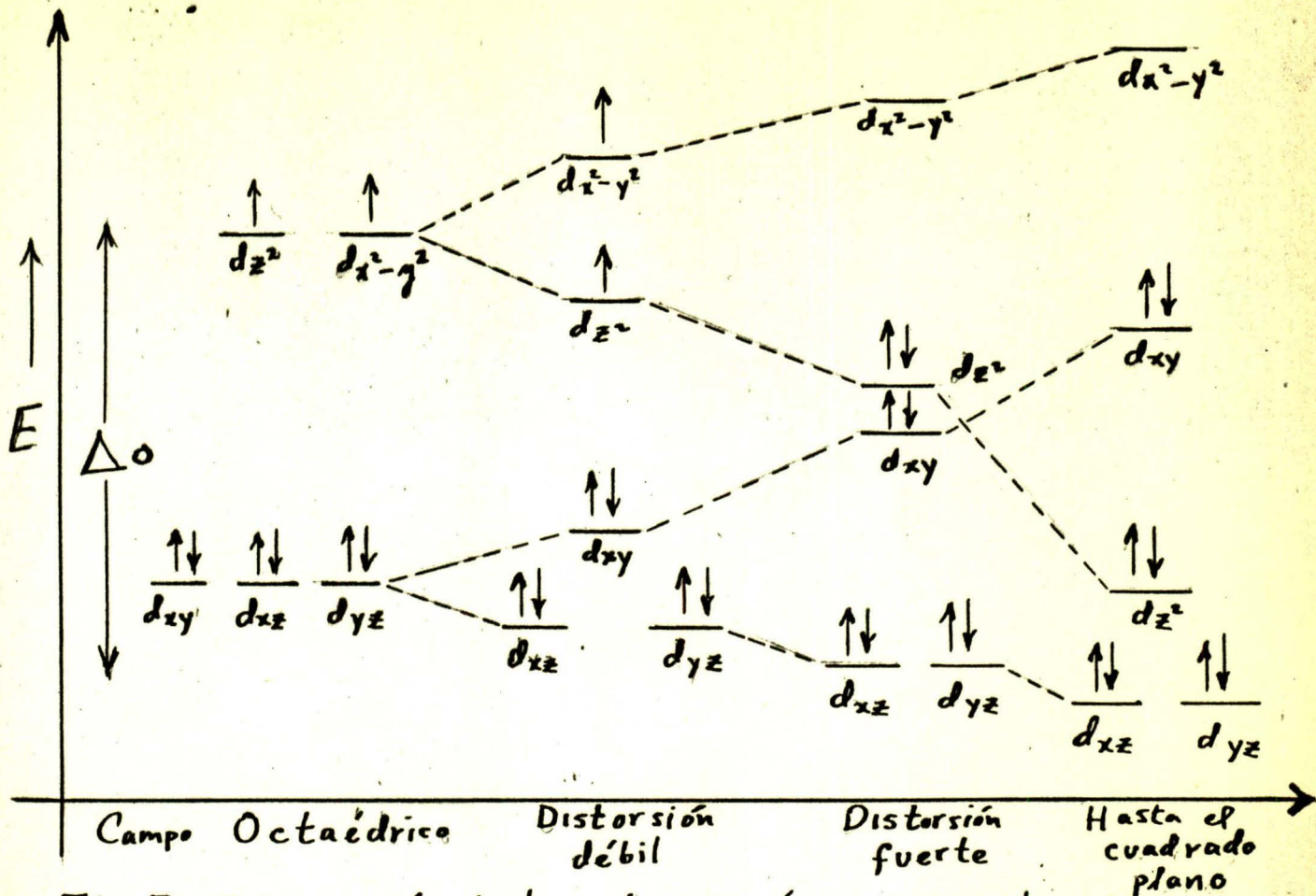


Fig 5.- Diagrama de niveles de energía que muestra la ulterior separación de los orbitales "d" a medida que una distribución octaédrica de ligantes se distorsiona en forma progresiva por alejamiento de dos ligantes trans, ubicados en el eje Z.

Como se ve en la fig. 5 puede ser que la distorsión tetragonal resulte tan grande que el nivel d_{z^2} llegue a tener menos energía que el d_{xy} ; esto se presenta cuando los ligantes trans se eliminan completamente dejando un complejo cuadrado.

Esto último ha sido comprobado experimentalmente en caso por ejem. del $[PtCl_4]^{2-}$

Energía de Estabilización del campo cristalino:

Evidentemente el desdoblamiento energético de los orbitales "d", provoca que la energía del sistema sea diferente de cuando estaban degenerados, dependiendo esta variación del número de electrones en los orbitales "d".

A este cambio energético se le llama energía de estabilización del campo cristalino (E.E.C.C.).

Para una configuración d^1 , el electrón se alojará en uno de los orbitales t_{2g} y su E.E.C.C. será $-4D_q$; para d^2 y d^3 los electrones estarán en los otros orbitales t_{2g} (Regla de Hund) y su E.E.C.C. será $-8D_q$ y $-12 D_q$ respectivamente. Para el caso de d^4 hay dos probabilidades:

- a).- Que el electrón esté en un orbital e_g , y entonces requiere una energía $-10 D_q$; o bien
- b).- Que se aparee en uno de los t_{2g} para lo cual se requiere la energía de apareamiento P .

Si $10D_q$ es mayor que P , el cuarto electrón estará en t_{2g} , con lo que se tiene el caso del campo fuerte o bajo spin, y su E.E.C.C. será $-16 D_q + P$.

Si $10D_q$ es menor que P , el electrón estará en e_g , teniendo el caso del campo débil o alto spin, y su E.E.C.C. será $-6D_q$. Las tablas 1 y 2 están hechas siguiendo el mismo razonamiento.

| d^n | configuración | | electrones | |
|----------|-----------------|---------|--------------|-----------|
| | t _{2g} | eg | desapareados | E.E.C.C. |
| d^1 | ↑ | | 1 | -4Dq |
| d^2 | ↑ ↑ | | 2 | -8Dq |
| d^3 | ↑ ↑ ↑ | | 3 | -12Dq |
| d^4 | ↑ ↑ ↑ | ↑ | 4 | -6Dq |
| d^5 | ↑ ↑ ↑ | ↑ ↑ | 5 | 0Dq |
| d^6 | ↑ ↓ ↑ ↑ | ↑ ↑ | 4 | -4Dq + P |
| d^7 | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ | ↑ ↑ | 3 | -8Dq + P |
| d^8 | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ | ↑ ↑ | 2 | -12Dq + P |
| d^9 | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ | ↑ ↓ ↑ | 1 | -6Dq + P |
| d^{10} | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ | ↑ ↓ ↑ ↓ | 0 | 0Dq + P |

Tabla 1 ; Efectos del campo cristalino en configuración octaédrica con campo débil.

| d^n | configuración | | electrones | |
|----------|-----------------|---------|--------------|-----------|
| | t _{2g} | eg | desapareados | E.E.C.C. |
| d^1 | ↑ | | 1 | -4Dq |
| d^2 | ↑ ↑ | | 2 | -8Dq |
| d^3 | ↑ ↑ ↑ | | 3 | -12Dq |
| d^4 | ↑ ↓ ↑ ↑ | | 4 | -16Dq + P |
| d^5 | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ | | 5 | -20Dq + P |
| d^6 | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ | | 4 | -24Dq + P |
| d^7 | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ | ↑ | 3 | -18Dq + P |
| d^8 | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ | ↑ ↑ | 2 | -12Dq + P |
| d^9 | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ | ↑ ↓ ↑ | 1 | -6Dq + P |
| d^{10} | ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ | ↑ ↓ ↑ ↓ | 0 | 0 Dq + P |

Tabla 2; Efectos del campo cristalino en configuración octaédrica con campo fuerte.

La mayor parte de los compuestos de coordinación tiene color, lo cual es una consecuencia de su absorción de energía en la región visible del espectro.

De las tres propiedades que tiene una banda de absorción :

Su posición , su intensidad y su ancho , es la primera la que nos interesa. La posición de las bandas de absorción depende de la configuración electrónica del ión metálico y de la apertura del campo cristalino provocada por los ligandos, por lo que, yendo en sentido inverso, nos serviremos de ellas para calcular, mediante la teoría del campo cristalino, las diferencias de energía entre los diversos estados de los electrones "d" de los complejos que nos proponemos estudiar.

Para interpretar los espectros de los complejos en los cuales los iones metálicos tienen más de un electrón, pero menos de nueve, debemos introducir los diagramas de niveles de energía basados en los estados de Russell - Saunders, de las configuraciones d^n que interesan, correspondientes al ión libre (que no forma parte de un complejo).

Así como un conjunto de cinco orbitales "d" se separa por efecto del campo electrostático de los ligantes, en dos o más conjuntos de niveles de menor grado de degeneración, así también son separados los diversos estados de Russell - Saunders de una configuración d^n .

Las subdivisiones por efecto de un campo octaédrico o tetraédrico son las mismas, independientemente de la configuración de "d".

Esto se resume en la tabla No. 3

| Estado del ión libre | Estados en el campo cristalino |
|----------------------|--------------------------------|
| S | A_1 |
| P | T_1 |
| D | $E + T_2$ |
| F | $A_2 + T_1 + T_2$ |
| G | $A_1 + E + T_1 + T_2$ |
| H | $E + 2T_1 + T_2$ |

Tabla #3

Subdivisión de los estados de Russell y Saunders en campos electrostáticos --- octaédricos y tetraédricos

Considéremos por ejem., un ión metálico con configuración d^6 , (Co^{+3}), rodeado por ligandos en geometría octaédrica. Debido a las acciones interelectrónicas, en el ión libre se manifiestan una serie de niveles energéticos de los cuales el término espectroscópico 5D es basal o fundamental; si el ión se encuentra bajo la acción de los ligandos los niveles energéticos anteriores se desdoblán en otros nuevos. En el caso del ión Co^{3+} en estudio su estado fundamental 5D se desdobla en $^5T_{2g}$ y 5E_g .

La energía de estos estados energéticos depende de la intensidad del campo cristalino, pudiéndose establecer un diagrama de correlación entre las energías correspondientes al ión libre y las que tendrían bajo la acción de un campo débil y fuerte. A estos diagramas se les llama de Orgel. En las ordenadas se indican energías y en las abscisas apertura del campo cristalino (Fig. No. 6), .

Estos diagramas se contruyen siguiendo dos reglas:

- a).- Los estados originados por el campo cristalino poseen la misma multiplicidad que los estados que les han dado origen.
- b).- Al cambiar la intensidad de la interacción, estados que tengan la misma multiplicidad y simetría no se cruzan nunca.

Unos diagramas semejantes, pero contruidos en forma cuantitativa se conocen como "Diagramas de Tanabe - Sugano".

| Ión Libre | Campo Débil | Campo Intermedio | Campo Fuerte | Configuración en Campo Fuerte |
|-----------|-------------|------------------|--------------|-------------------------------|
|-----------|-------------|------------------|--------------|-------------------------------|

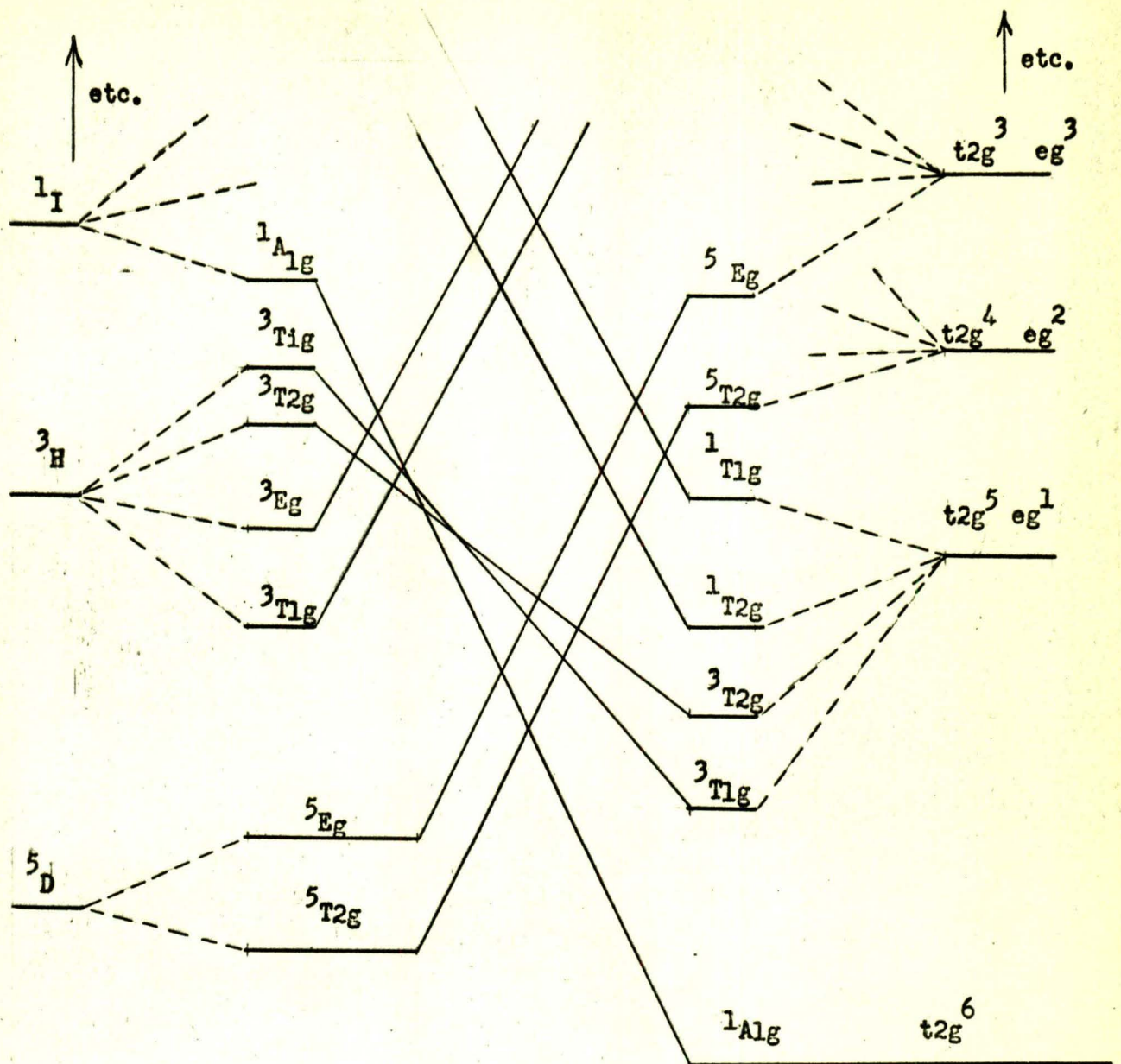


Fig. 6 Diagrama de correlación para una configuración d^6 en geometría octaédrica

En estos diagramas, el término fundamental se toma siempre como la abcisa. Las unidades de ordenada son E/B y las de la abcisa Dq/B , donde B es uno de los parámetros de Racah, que indican la magnitud de las repulsiones interelectrónicas.

El diagrama Tanabe - Sugano para la configuración d^6 es el que se muestra en la figura No. 7. Como se vé, el término fundamental para el ión libre 5D se desdobra por la acción del campo cristalino en $^5T_{2g}$, que es el nuevo estado fundamental y el 5E_g , excitado.

El singulete 1I , con mayor energía que el 5D , se desdobra a su vez en varios términos; uno de ellos $^1A_{1g}$, se estabiliza grandemente por la acción del campo cristalino, llegando a ser el estado fundamental cuando Dq/B es igual a 2; en ese punto, tiene lugar el apareamiento electrónico y el diagrama por consiguiente, queda dividido en dos zonas:

La de Dq/B menor que 2 para complejos de alto spin y la de Dq/B mayor que 2 para complejos de bajo spin.

El espectro de los complejos se debe a las transiciones electrónicas entre estos estados energéticos. Estas transiciones cumplen la regla de que solo son posibles entre niveles de la misma multiplicidad.

O sea que, para complejos de alto spin la única transición permitida es de $^5T_{2g}$ a 5E_g y para los de bajo spin de $^1A_{1g}$ a $^1T_{1g}$ y de $^1A_{1g}$ a $^1T_{2g}$.

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

Síntesis de los complejos

Sintetizamos cuatro complejos del cobalto , empleando para ello como fuente de átomo central : CoCO_3 y CoCl_2 , grado reactivo , y como fuente de ligando : etilendiamina (en) y oxalato de potasio (ox) , también ellos con grado reactivo .

- Los complejos preparados fueron :
- $\text{Co(ox) (en)}_2 \text{Cl}$ (1)
 - $\text{Co(ox)}_3 \text{K}_3$ (2)
 - $\text{Co(en)}_3 \text{Cl}_3$ (3)
 - $\text{Co(ox)}_2(\text{en}) \text{Ca}$ (1)

Se prepararon a partir de una solución acuosa de Co^{2+} , oxidada en presencia de los ligandos con PbO_2 .

Espectros visible y ultravioleta

Los espectros se corrieron en un aparato Beckman DB - GT

Las bandas de absorción fueron , en $\text{m}\mu$ y cm^{-1} :

| Complejo | $\text{m}\mu$ | | cm^{-1} | |
|------------------------------|---------------|-----|------------------|--------|
| Co(ox)(en) | 506 | 360 | 19,763 | 27,777 |
| Co(ox)_3 | 607 | 420 | 16,474 | 23,809 |
| Co(en)_3 | 466 | 338 | 21,459 | 29,580 |
| $\text{Co(ox)}_2(\text{en})$ | 540 | 384 | 18,518 | 26,041 |

- (1) Dwyer, Reid, Garvan, J. Am. Chem. Soc. **83** , 1285 , (1961) .
- (2) Bailar y Jones , Inorg. Synt., **1** , 37 , (1939) .
- (3) J.P. Work , Inorg. Synt. , **2** , 221 , (1946).

Cálculo de las energías de apertura del campo cristalino

El cálculo de $10 Dq$ para cada uno de los complejos se hizo en función de la posición de sus bandas de absorción y del diagrama Tanabe - Sugano correspondiente a la configuración d^6 del Co^{3+} , (Fig. # 7) .

Empleamos la parte derecha del diagrama porque el espectro muestra dos bandas de absorción , indicándonos que estamos en el caso de bajo spin .

De acuerdo con las reglas de selección , los tránsitos correspondientes a las dos bandas son :

$${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g} , \text{ correspondiéndole la frecuencia } \nu_1 \text{ y}$$

$${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g} , \text{ al que le corresponde la frecuencia de mayor energía } \nu_2$$

Haciendo la relación de estas dos energías :

$$\frac{{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}}{{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}}$$

se ve en el diagrama el valor de la abcisa correspondiente a $10 Dq$, (esta abcisa queda fijada en el punto en que los dos segmentos que representan las transiciones es igual al cociente de las dos frecuencias .

Ya fijada la abcisa , seguimos verticalmente a partir de ella , y en el punto en que intersecta con ${}^1T_{2g}$, se lee el valor de la ordenada correspondiente E/B , el valor de E se conoce (el de transición de menor energía) , entonces ya podemos determinar el valor de B , con el cual se obtiene el valor de la energía de apertura del campo cristalino , $10 Dq$.

RESULTADOS

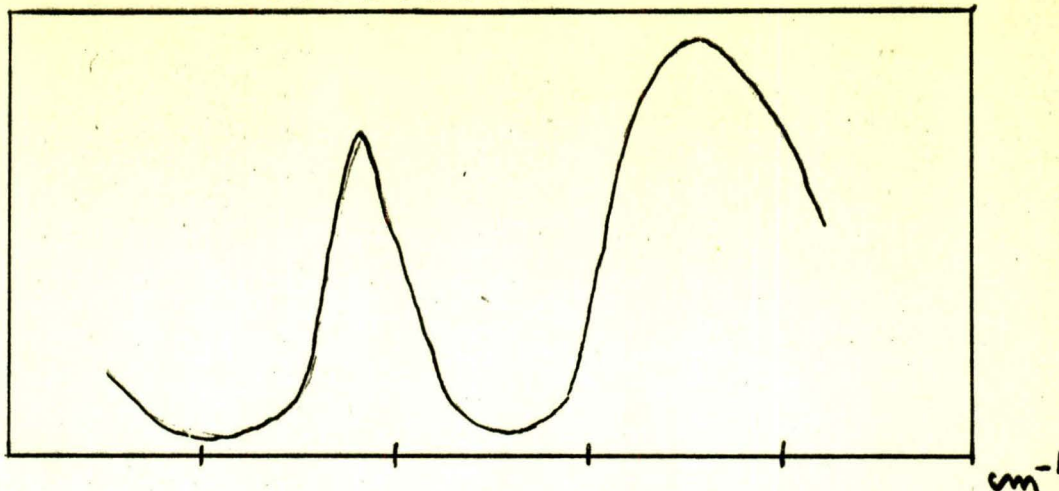


Fig. # 8 ¹⁵⁰⁰⁰ Espectro de absorción de Co(ox)(en)_2^+ en soln. acuosa

Determinación de $10 Dq$ para Co(ox)(en)_2^+

$$\frac{{}^1\text{Alg} \longrightarrow {}^1\text{T2g}}{{}^1\text{Alg} \longrightarrow {}^1\text{T1g}} = \frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{27,777}{19,763} = 1.412$$

Esta relación de energías corresponde a un $Dq / B = 3.53$

Para este valor Dq / B el valor de E/B correspondiente al tránsito

${}^1\text{Alg} \longrightarrow {}^1\text{T1g}$, es 32.5

$$19,763 / B = 32.5$$

$$B = 608$$

$$10 Dq = 10 \times 3.53 \times 608 = 21,462 \text{ cm}^{-1}$$

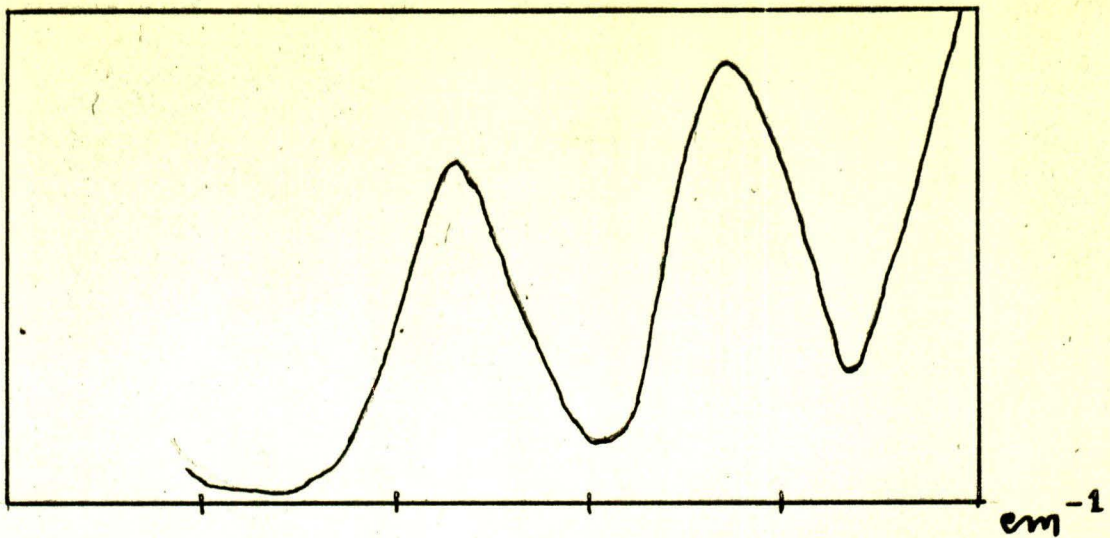


Fig. # 9 Espectro de absorción de Co(ox)_3^{3+}

Determinación de $10 Dq$ para Co(ox)_3^{3+} .

$$\frac{{}^1\text{Alg} \longrightarrow {}^1\text{T}_{2g}}{{}^1\text{Alg} \longrightarrow {}^1\text{T}_{1g}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1}} = \frac{23,809}{16,474} = 1.453$$

Esta relación de energías corresponde a un $Dq / B = 3.59$

Para este Dq / B el valor de E/B correspondiente al tránsito

${}^1\text{Alg} \longrightarrow {}^1\text{T}_{1g}$, es de 33.45

$$16,474 / B = 33.45 \quad B = 492.4$$

$$10 Dq = 10 \times 3.59 \times 492.4 = 17,677 \text{ cm}^{-1}$$

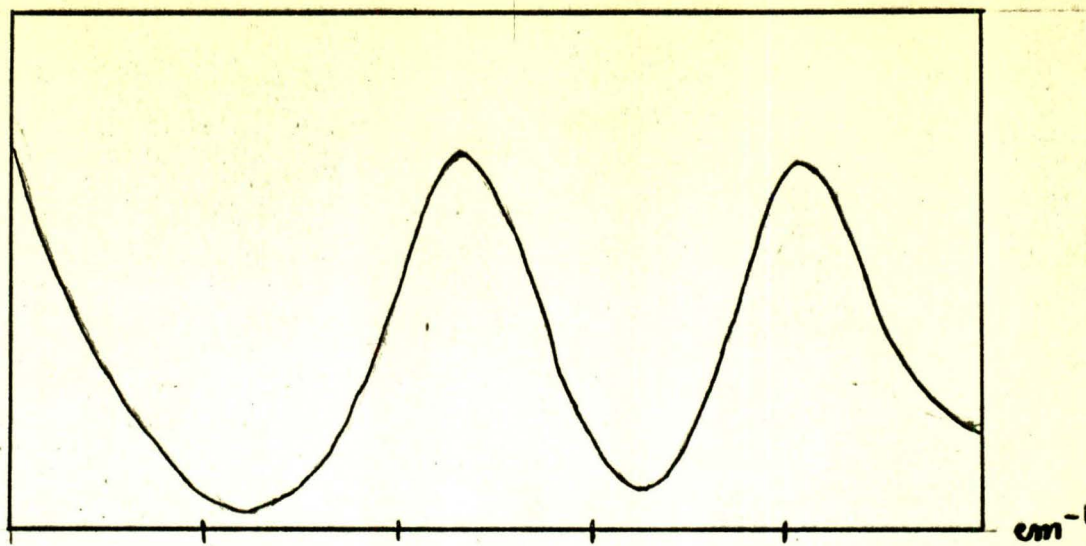


Fig. # 10 Espectro de absorción de Co(en)_3^{3+}

Determinación de 10 Dq para Co(en)_3^{3+}

$$\frac{{}^1\text{Alg} \longrightarrow {}^1\text{T2g}}{\text{Energía}} = \frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{29,580}{21,459} = 1.381$$

Esta relación de energías corresponde a un $\text{Dq} / \text{B} = 3.74$

Para este Dq / B el valor de E/B correspondiente al tránsito :

$${}^1\text{Alg} \longrightarrow {}^1\text{T1g}, \text{ es } 35.0$$

$$21,459 / \text{B} = 35.0$$

$$\text{B} = 613.1$$

$$10 \text{ Dq} = 10 \times 3.74 \times 613.1 = 22,929 \text{ cm}^{-1}$$

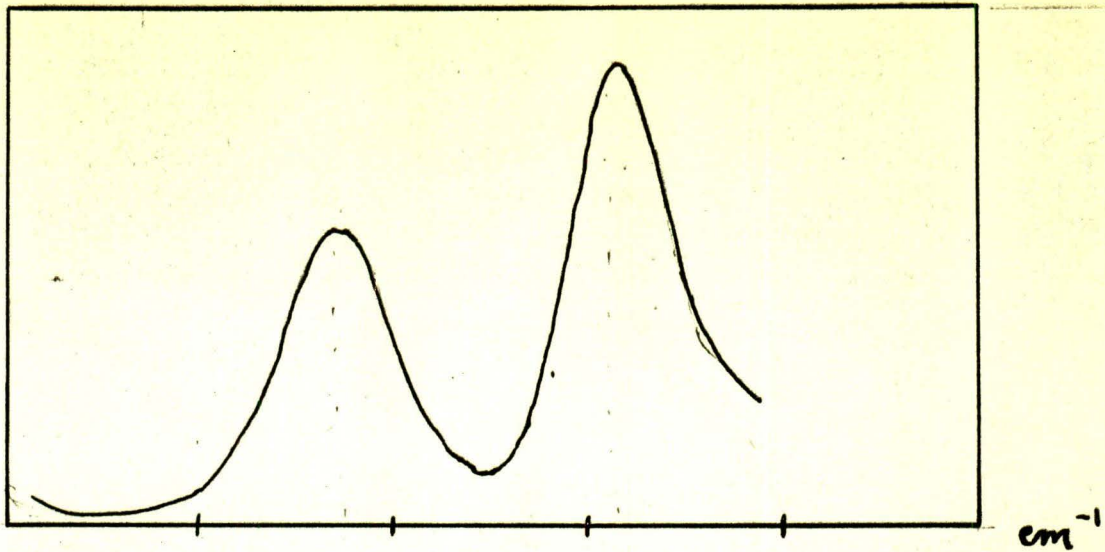


Fig. # 11 Espectro de absorción de $\text{Co(ox)}_2(\text{en})^+$

Determinación de $10 Dq$ para $\text{Co(ox)}_2(\text{en})^+$

$$\frac{{}^1\text{Alg} \longrightarrow {}^1\text{T2g}}{{}^1\text{Alg} \longrightarrow {}^1\text{T1g}} = \frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{26,041}{18,518} = 1.406$$

Esta relación de energías corresponde a un $Dq / B = 3.52$

Para este Dq / B el valor de E / B correspondiente al tránsito :

${}^1\text{Alg} \longrightarrow {}^1\text{T1g}$, es 32.43

$$18,518 / B = 32.43$$

$$B = 571.0$$

$$10 Dq = 10 \times 3.52 \times 571.0 = 20,099 \text{ cm}^{-1}$$

Cálculo de "f", parámetro de la serie espectroquímica

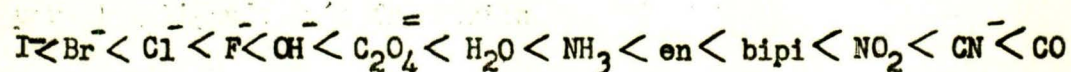
De los tres más importantes factores que afectan la magnitud de $10 Dq$:

a) Carga iónica sobre el ión metálico ; b) radio del ión central y c) naturaleza de los ligandos , consideraremos ahora a éste último , sirviéndonos de los resultados anteriores .

Para un mismo ión metálico , se obtienen diferentes valores de $10 Dq$ al variar el ligando. Los valores de $10 Dq$ se estiman como un producto de dos factores , uno respecto al ión metálico y otro al ligando :

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

Los valores de "f" y "g" están tabulados. La tabulación de los ligandos en orden creciente de su "f", constituye la "Serie espectroquímica" , que para los ligandos más frecuentes es :



Los valores de "f" para los complejos estudiados , tomando como "g" el valor dado por Jorgensen (4) de $18.2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ son :

| Complejo | $10 Dq \text{ cm}^{-1}$ | $g \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ | f |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------|
| Co(ox)(en) ₂ | 21,462 | 18.2 | 1.179 |
| Co(ox) ₃ | 17,677 | 18.2 | 0.971 |
| Co(en) ₃ | 22,929 | 18.2 | 1.259 |
| Co(ox) ₂ (en) | 20,099 | 18.2 | 1.104 |

(4) C. K. Jorgensen "Oxidation numbers and oxidation states"

Springer , New York , (1969) .

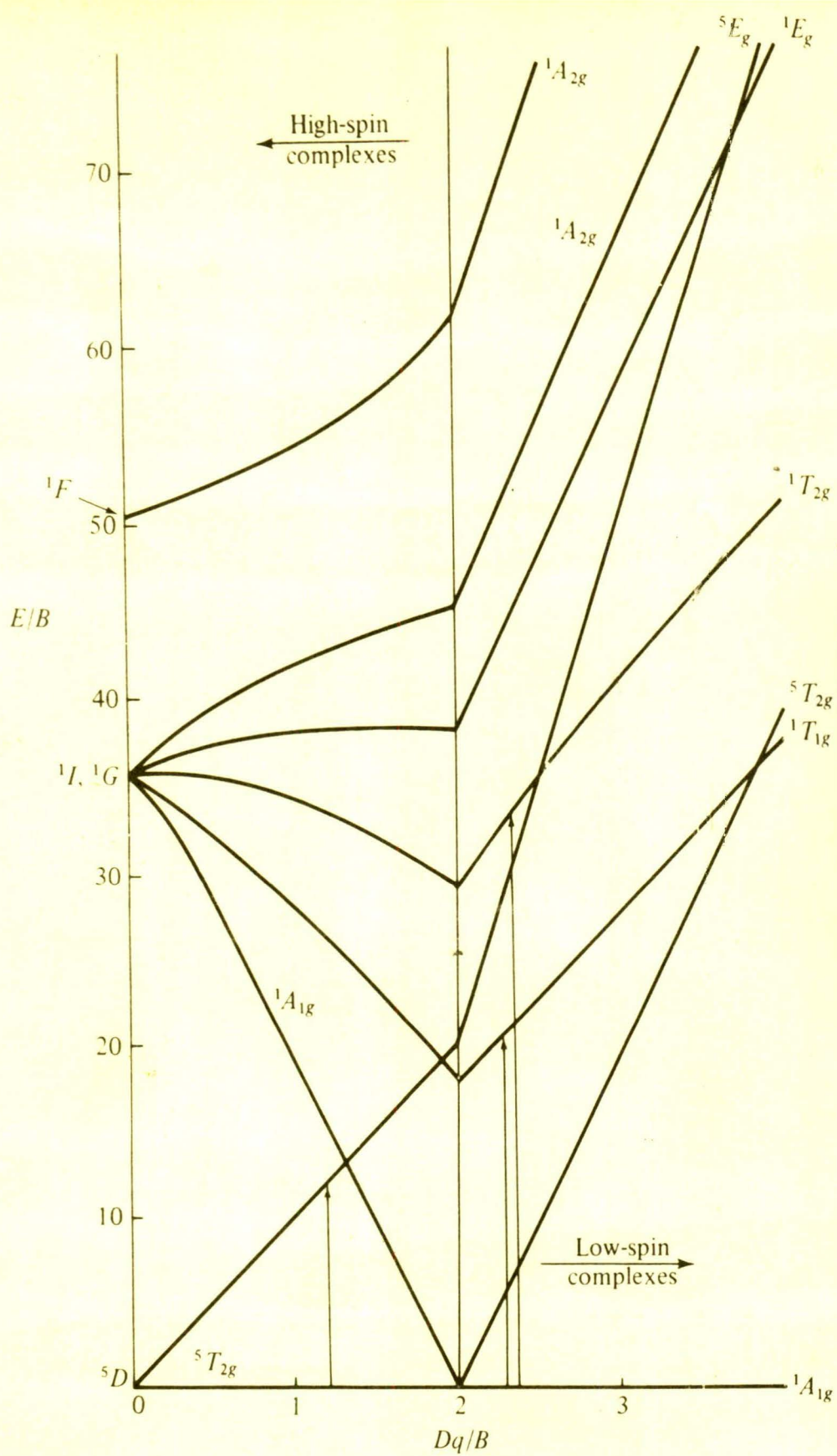


Fig. # 7 Diagrama
 modificado de Tanabe
 Sugano, mostrando s
 lo los términos 5D ,
 1G y 1I .
 (Las flechas represe
 ntan transiciones e
 $[CoF_6]^{3-}$ y $[Co(en)_3]^{3+}$.

Tomado de :
 Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 753, 766(1954).

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

En primer lugar, veamos que relación podemos encontrar entre $10Dq$ y los complejos mixtos y tris .

Los valores que obtuvimos de $10Dq$ para los complejos estudiados están expresados en la figura # 12. En ella se incluyen otros tres valores, correspondientes a tres complejos del mismo Co^{3+} anteriormente estudiados, solo con el fin de que nuestras observaciones sean más completas y un poco más generales .

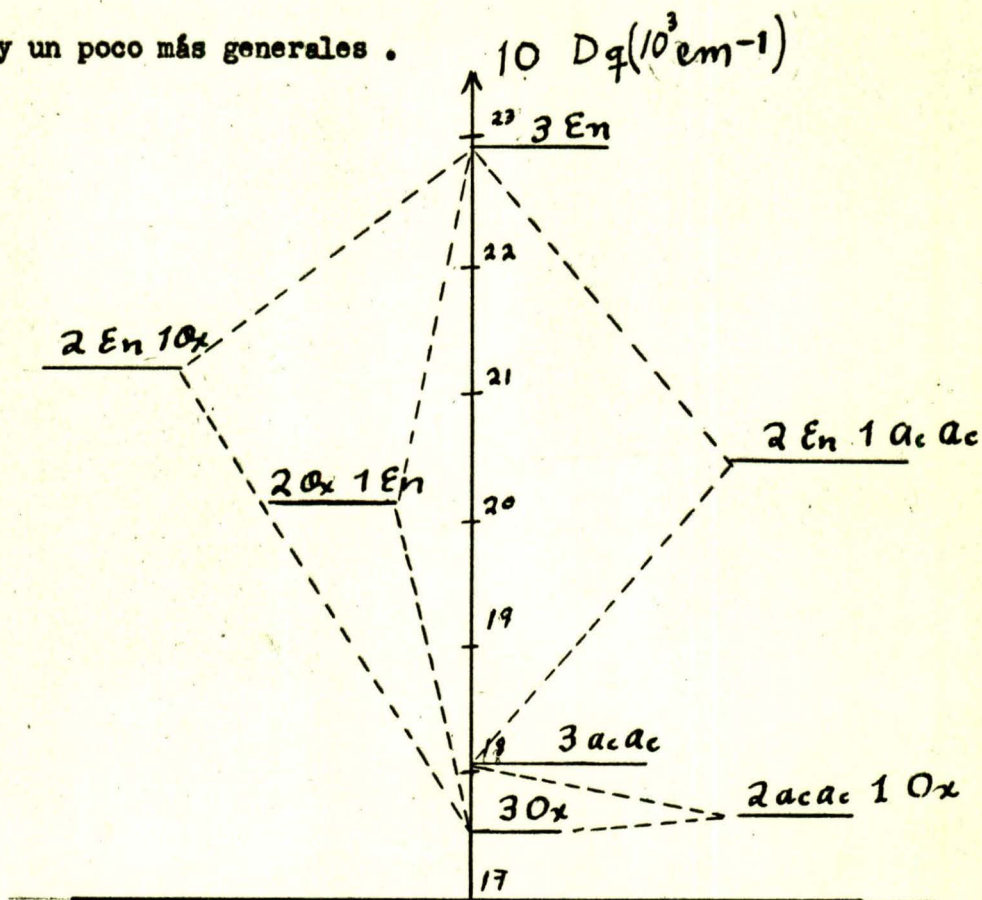


Fig # 12. Relación entre los $10Dq$ de los complejos mixtos y los complejos tris .

Notemos como los complejos con ligandos tris se sitúan en los extremos , y cómo los complejos con ligandos mixtos se colocan en una pg

sición intermedia entre los dos complejos tris correspondientes, a una distancia proporcional al número de ligandos de las dos clases .

Este hecho nos puede servir para predecir el valor de $10Dq$ para algún complejo no estudiado. Por ejemplo , el prof. Fernando Ortega Ch. había supuesto , en base a esto mismo , que para el Co(en)(ox)_2^{-1} (todavía no había sido sintetizado) , el valor de $10 Dq$ sería del orden de $20,000 \text{ cm}^{-1}$; y efectivamente, nuestros resultados experimentales concuerdan con tal predicción .

De la misma manera, podemos decir que para el Co(en)(acac)_2 , su $10 Dq$ andará por los $19,500 \text{ cm}^{-1}$.

Ahora veamos qué es lo que ocurre con el valor de " f ", para cada uno de los complejos estudiados .

En primer lugar recordemos que $10Dq$ está dado por :

$$10Dq = f_{\text{ligando}} \cdot \epsilon_{\text{ión met.}}$$

como " g " tiene un valor y solo uno para cada ión metálico, el valor de $10Dq$, para cada uno de nuestros complejos de Co(III) estudiados , será el producto de una constante " g " , y una variable " f " , que dependerá del ligando . Por consiguiente, si uno de estos complejos tiene un $10Dq$ mayor que otro, es porque el factor " f " es mayor en el primero que en el segundo.

Construyamos ahora la gráfica de $10Dq$ vs. " f ", para los cuatro complejos del cobalto, (Fig. #13).

Notemos que a medida que pasamos de un complejo a otro con valor de $10Dq$ mayor, " f " también aumenta , de acuerdo a lo dicho arriba, y simultáneamente la proporción de (ox) en el complejo disminuye, aumentando

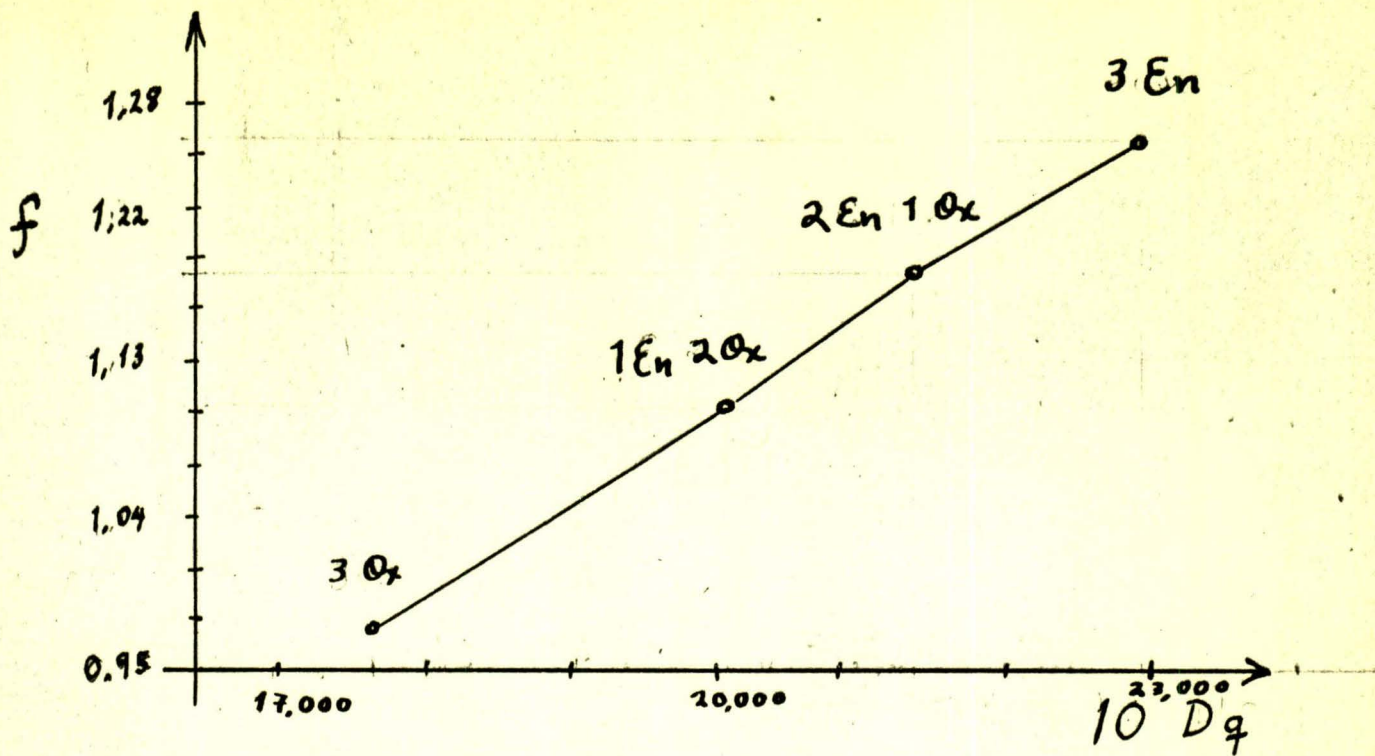


Fig. # 13 Relación entre $10^4 Dq$ y " f ".

la de (en), con lo cual se concluye que el valor de " f " es mayor para en que para ox. La serie espectroquímica confirma este razonamiento, pues como se vió antes :

$$f_{C_{24}O} < f_{en}$$

CONCLUSIONES

Hemos estudiado el parámetro espectroscópico $10Dq$, y el parámetro ${}^{\circ}f^{\circ}$ de la serie espectroquímica para cuatro complejos octaédricos y diamagnéticos del Co(III) , utilizando la teoría electrostática del campo cristalino, y los diagramas Tanabe-Sugano para d^6 , en el caso de campo fuerte, y con el término ${}^1A_{1g}$ como base.

Los valores de $10Dq$ y ${}^{\circ}f^{\circ}$ para Co(en)_3^{3+} , Co(ox)_3^{3-} y $\text{Co(en)}_2(\text{ox})^+$, concuerdan experimentalmente con los resultados reportados en la literatura de anteriores estudios; y para el caso de Co(en)(ox)_2 , no estudiado antes, podemos incluir los valores obtenidos de $10Dq$ y ${}^{\circ}f^{\circ}$ en las series respectivas, aumentándolas así.

Hemos visto que con una ordenación adecuada de los resultados, podemos llegar a tener la capacidad de hacer predicciones para otros complejos no estudiados aún, y ver además si cumplen con las tendencias establecidas.

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

- 1.- J. E. HUHEEY.
Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity .
Harper Row.
(1972)
- 2.- F. A. COTTON y G. WILKINSON.
Química Inorgánica Avanzada.
Limusa-Wiley, 3ª Edición .
(1972).
- 3.- F. BASOLO, R. JOHNSON .
Química de los compuestos de coordinación .
Reverté.
(1967)
- 4.- B. E. DOUGLAS y D. H. MAC DANIEL.
Conceptos y modelos de química inorgánica.
Reverté.
(1970).
- 5.- G. S. BERMUDEZ .
Tesis Profesional: Espectroscopia infrarroja de diversos
quelatos mixtos de cobalto . Méx. (1972).
- 6.- F. ORTEGA CHICOTE .
Tesis Maestría en Ciencias :

Uni. de Guanajuato (197).

800241

FECHA DE DEVOLUCION

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

Vencido el plazo, el lector pagará 5.00 peso por cada día que pase.

Plata 153,314

~~27~~ ENE 1981