

Tesis de Posgrado

Nitratos y nitrosilos complejos de paladio y platino

Eskenazi, Rita Beatriz

1962

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Eskenazi, Rita Beatriz. (1962). Nitratos y nitrosilos complejos de paladio y platino. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1117_Eskenazi.pdf

Cita tipo Chicago:

Eskenazi, Rita Beatriz. "Nitratos y nitrosilos complejos de paladio y platino". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1117_Eskenazi.pdf

J. 20.3
FCEyNBA.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

" Nitratos y nitrosilos complejos de paladio y platino "

Rita Beatriz Eskenazi

Resumen de Tesis presentado para optar al

Título de Doctora en Química

Año 1962

R. de Tesis: 1117

RESUMEN

- I. Se sintetizaron nuevos complejos de paladio (II) conteniendo el grupo nitrato (O-NO₂) como único ligante, Del análisis de los espectros infrarrojos de los tetranitrato paladatos (II) de potasio y de sodio se infiere que el campo cristalino del ión Pd (II) altera fundamentalmente la simetría del ión nitrato que pasa de la simetría correspondiente al grupo puntual D_{3h} a la correspondiente al grupo puntual C_{2v}. La magnitud relativa de esta deformación puede ser medida por la posición de la banda debido al estiramiento NO en el grupo O-NO₂ de simetría C_{2v}. En el caso del ión Pd (II) se encuentra que es mayor que en los iones Co_{III} y Ce_{III} y menor que en el ión Pt(II).
- II. Se investigó la acción del ácido nítrico concentrado sobre el ión tetranitro paladato (II), [Pd(NO₂)₄]⁼, obteniéndose el ión tetranitrato paladato (II), [Pd(NO₃)₄]⁼ como producto final de la reacción y no un complejo nitrosilo de Pd (II), como fué descrito recientemente (9).
- III. Mediante el estudio de la acción del ácido nítrico concentrado sobre el complejo trans-dinitrodiamin paladio (II), Pd(NH₃)₂(NO₂)₂ se confirmó la gran labilidad del grupo NO₂ en complejos de paladio (II) en medio ácido oxidante. La naturaleza de los productos de reacción dependió fundamentalmente de la concentración del ácido empleado, Utilizando ácido nítrico 8 N, el grupo H₂O compite con el ión NO₃⁻ como ligante obteniéndose fundamentalmente el ión Diamin-diaquo-paladio (II), [Pd(NH₃)₂(H₂O)₂]⁺⁺. Con ácido nítrico más concentrado se obtuvieron productos que contenían al grupo O-NO₂ coordinado.
- IV. Se estudió la acción del ácido nítrico sobre los complejos de platino (II), cloruro y nitrato de tetramin platino (II), [Pt(NH₃)₄] Cl₂ y [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂, y tetranitro platinato (II) de

potasio, $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] \text{K}_2$. En todos los casos se obtuvieron productos intermedios de la reacción de oxidación, intensamente coloreados, aparentemente 6-coordinados, que contenían el grupo NO^+ (nitrosonio) coordinado. Los complejos nitrosilos derivados del ión $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ presentaron una mayor estabilidad que sus análogos del ión $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{=}$. Esta marcada diferencia puede ser atribuida a la mayor carga formal positiva del ión Pt (II) en el ión $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, que eventualmente favorecería la formación de complejos 6 coordinados de Pt (II) por coordinación de los ligantes adicionales (NO^+ y NO_3^- en nuestro caso), siendo la unión de los mismos con el ión Pt (II) de carácter parcialmente iónico.

- V. Se investigó la reacción del cloruro de nitrosilo, ClNO , en medio no polar con complejos de paladio (II). En la mayoría de los casos se formaron productos de oxidación del ión Pd (II), o de sustitución de los ligantes originales por el ión Cl^- . En el caso del ión tetramin paladio (II), $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ se obtuvo evidencia de un complejo nitrosilo, aparentemente 6-coordinado, conteniendo el grupo NO^+ (nitrosonio) como ligante. Este compuesto resultó menos estable que su análogo de platino (II).
- VI. Se estudió la relación existente entre la estabilidad de complejos nitrosilos 6-coordinados de platino (II) y la naturaleza de los ligantes en los complejos 4-coordinados originales. Se observó que la frecuencia debida al estiramiento NO, en el grupo NO^+ coordinado, depende fundamentalmente del poder estabilizante de los ligantes originales, cuando se comparan complejos de igual carga formal. Cuando más estable es el complejo original 4-coordinado, más inestable resulta el complejo nitrosilo 6-coordinado y por ende mayor es la frecuencia del estiramiento N-O, menos perturbado por coordinación. Por ejemplo, en los complejos $[\text{PtNO}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}] \text{Cl}_2$ y $[\text{PtNO}(\text{en})_2 \text{Cl}] \text{Cl}_2$ las bandas debidas al estiramiento NO se encuentran en 1670 y 1750

PRELIMINAR

cm^{-1} respectivamente, lo que indica un mayor orden de la unión
Pt — NO en el ión $[\text{PtNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{++}$, y por lo tanto, una
mayor estabilidad.

B. G. G. G.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES .

" Nitratos y nitrosilos complejos de paladio y platino. "

Trabajo de Tesis
presentado por :
Rita B. ESKENAZI
para optar al título de
Doctora en Química.

BUENOS AIRES.

62 .

AGRADECIMIENTOS:

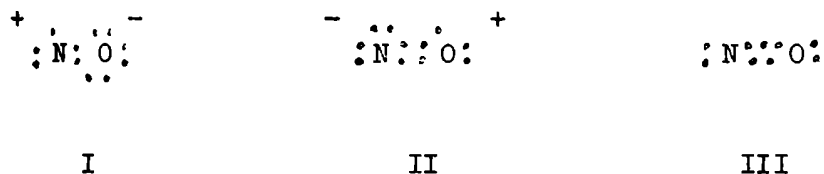
Al Dr. Ruben Levitus; mi esposo,
quien propuso el tema y supervisó
el desarrollo de esta tesis.

A la Dra. Jerus Ruskovan; a cuya
desinteresada ayuda mucho debe la
realización de este trabajo.

INTRODUCCION.

Grupo NO como ligante (1) (2) (3)

El óxido nítrico es uno de los ligantes más interesantes en el campo de los compuestos de coordinación. Ello se debe a su carácter electrónico anfótero, ya que puede actuar como grupo positivo, neutro o negativo. Este comportamiento peculiar lo presentan también otros grupos, tales como: H^+ , H , H^- ; I^+ , I , I^- ; NO_2^+ , NO_2 , NO_2^- ; aunque el número de ejemplos es escaso en la Química Inorgánica. El óxido nítrico es un gas incoloro, paramagnético; con un momento magnético correspondiente a un electrón no apareado. La distancia interatómica es de 1.14 Å, intermedia entre los valores 1,18 Å y 1,06 Å correspondientes a lo calculado para una doble y triple ligadura respectivamente. Este resultado es interpretado por Pauling, suponiendo un equilibrio entre las estructuras canónicas:



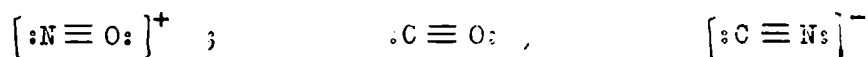
El momento dipolar encontrado experimentalmente para el gas (0,16 D) sugiere una contribución aproximadamente igual de las formas iónicas I y II.

Las mediciones de distancias interatómicas efectuadas para un estado excitado del NO (1.06 Å) indican la existencia del grupo $(:N \equiv O:)^+$. Sería de esperar, dada la presencia de un electrón no apareado en su molécula, una apreciable dimerización del óxido nítrico. Sin embargo, la formación del dímero N_2O_2 es sólo apreciable a bajas temperaturas y altas presiones. Este hecho fué explicado suponiendo la estabilización del monómero NO , por resonancia entre las estructuras canónicas ya citadas.

El potencial de ionización del óxido nítrico es de 9.5 e.v., sensiblemente menor al del N_2 ($N_2 \longrightarrow N_2^+ + e$, ca. 17 e.v.). Esto indica una

relativa facilidad del NO para perder su electrón no apareado.

Por otra parte el NO^+ es isoestérico electrónicamente con el CO y el ión CN^- por lo que se puede predecir una estabilidad similar a la de estos grupos.



La existencia del grupo NO^+ libre ha sido demostrada experimentalmente en tubos de descarga y en sales iónicas de tipo nitrosonio como el $(\text{ClO}_4)^- \text{NO}^+$.

El grupo NO^- ha sido detectado en tubos de descarga, suponiéndose que se encuentra como tal en las sales NONa y NOK .

Tipos de compuestos nitrosilos :

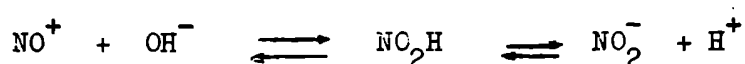
El término nitrosilo se utilizará para designar, en general, a los compuestos que contengan el grupo NO en su molécula.

Compuestos iónicos del tipo nitrosonio : $\text{X}^- \text{NO}^+$.

En particular se denomina compuestos del tipo nitrosonio a aquellos en los que el grupo NO se encuentra como ión NO^+ . Ejemplos típicos de esta clase de compuestos son el $\text{SO}_4 \text{HNO}$, que se forma en las cámaras de plomo durante la obtención del $\text{SO}_4 \text{H}_2$, y el $\text{ClO}_4 \text{NO}$. Existen además un gran número de compuestos de fórmula general $\text{Cl}_x \text{M}$, y ClNO que se obtienen por acción del ClNO sobre haluros metálicos. Se ha demostrado que en realidad estos compuestos son sales del tipo nitrosonio de clorocomplejos, como por ejemplo $(\text{Cl}_4 \text{Al})^- \text{NO}^+$; $(\text{Cl}_4 \text{Fe})^- \text{NO}^+$; $(\text{Cl}_6 \text{Sb})^- \text{NO}^+$. Durante la electrólisis de compuestos de este tipo se desprenden óxido nítrico y cloro en el cátodo y ánodo respectivamente. Las curvas de conductividad obtenidas durante la reacción entre el $\text{Cl}_5 \text{Sb}$ y el ClNO en SO_2 líquido tiene una forma similar a la esperada para una reacción ácido-base.

Estudios detallados de los espectros Raman e infrarrojo de este tipo de compuestos evidenciaron la existencia del grupo NO^+ libre. El ión NO^+

es estable en medios no hidroxílicos como por ejemplo SO_2 líquido y nitrometano; en medios hidroxílicos se produce rápidamente la hidrólisis según la ecuación:



En medio muy ácido el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

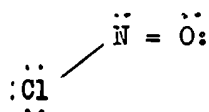
Ejemplo de este desplazamiento es la formación de SO_4HNO por acción de nitritos sobre ácido sulfúrico concentrado.

Compuestos iónicos del tipo nitroxilo: $\text{M}^+ \text{NO}^-$.

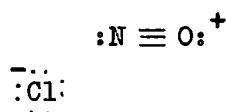
La existencia de este tipo de compuestos no ha sido confirmada de manera definitiva. Uno de los pocos ejemplos citados en la bibliografía es el NONa , obtenido por pasaje de óxido nítrico a través de una solución de Na en amoníaco líquido. El sólido amorfo blanco que queda después de la evaporación del amoníaco da un diagrama de Rayos X diferente al de su isómero, el hiponitrito de sodio. Por otra parte, se hidroliza inmediatamente en agua, mientras que el hiponitrito es bastante estable en las mismas condiciones.

Compuestos covalentes :

El grupo NO puede formar una unión covalente compartiendo un par de electrones. Debido a la volatilidad y rápida hidrólisis que presentan los haluros de nitrosilo se los incluye en este tipo de compuestos. Sin embargo, estudios estructurales han permitido demostrar la contribución al estado fundamental de la molécula de enlaces de tipo iónico, ya que las distancias interatómicas halladas y las de las supuestas fórmulas I y II son respectivamente :



I



II

	hallados	fórmula I	fórmula II
-O	1.12 A	1.18 A	1.06 A
-Cl	1.98 A	1.69 A	—

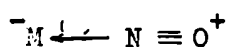
Por otra parte, en el caso del ClNO, el momento dipolar calculado para una estructura homopolar es de 0.3 D., mientras que el encontrado alcanza el valor de 1.83 D.; con lo que se vería confirmada la hipótesis anterior.

Compuestos de coordinación:

El grupo NO puede actuar como ligante en diferentes formas. En todos los casos el donador es el átomo de nitrógeno.



a



b



c

- a) El NO dona, a través del nitrógeno, un par electrónico; este tipo de unión da lugar a compuestos paramagnéticos por contribución del grupo NO con un electrón no apareado.
- b) El electrón no apareado del NO es cedido al ión metálico, quedando el grupo nitrosonio (NO^{+}) en condiciones de actuar como un ligante común.
- c) El metal cede un electrón al grupo donador, transformándolo en el ión NO^{-} , que a su vez cede un par de electrones al ión central.

En la mayoría de los casos el NO actúa según el esquema descrito en b). El electrón cedido completa algún nivel no apareado del ión metálico y luego el grupo NO^{+} se coordina al mismo para formar complejos en general del tipo interno, en el cual el ión metálico presenta un número de oxidación menor en una unidad. Salvo pocas excepciones, los complejos de coordinación no contienen más de un grupo nitrosonio como ligante. Esto en cambio ocurre cuando el metal es estable en una configuración electrónica en la que presenta dos electrones no apareados, como en el caso del $(R_2NCS_2)_2Cr(NO)_2$.

Iones complejos conteniendo el grupo nitroseno coordinado:

El ejemplo más conocido es el ión nitroprusiato $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^-$, en el cual el grupo NO cede un electrón al Fe^{+++} , que se transforma por consiguiente en Fe^{++} , y se coordina luego al mismo como grupo nitroseno (NO^+).

Esto se evidencia a través de la reducción del ligante por acción de amalgama de sodio,



donde el reemplazo del NO^+ por un ligante neutro aumenta la carga negativa del anión en una unidad.

El ión NO^+ se estabiliza por coordinación frente al proceso de hidrólisis; pues si bien la reacción



tiene lugar en medios acuosos, en el caso de complejos nitroseno se hace necesario un medio alcalino que brinde una concentración mayor de iones OH^- .

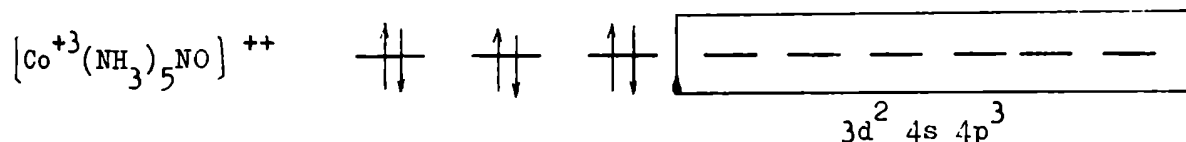
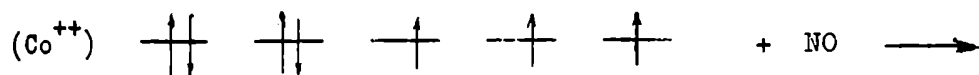


Iones complejos conteniendo el grupo NO^- coordinado :

Uno de los pocos ejemplos citados en la bibliografía es el producto rosa que se obtiene haciendo burbujear óxido nítrico a través de nitrato o sulfato de hexamin cobalto(II), formulado como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{++}$. La misma reacción empleando $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ da lugar a un compuesto negro de igual fórmula pero de distintas propiedades.

En la sal rosa el NO recibe un electrón del Co^{++} que se transforma en trivalente; el grupo NO^- resultante actúa luego como ligante, coordinándose a través de un par de electrones, para dar un complejo 6-coordi-

nado, octaédrico, con una hibridización del tipo $d^2 sp^3$



Empleo de la espectrografía infrarroja en el estudio de complejos de nitrosilo :

La espectrografía infrarroja ha sido utilizada intensamente en los últimos años como método para establecer la forma en que el grupo NO está unido a un ión metálico (4).

La frecuencia de estiramiento del grupo NO en el óxido nítrico gaseoso aparece en 1876 cm^{-1} (5). Esta frecuencia varía fundamentalmente cuando la molécula de NO pierde un electrón y se transforma en el ión nitrosonio libre. Compuestos del tipo nitrosonio iónicos presentan bandas de absorción en el rango $2150-2350 \text{ cm}^{-1}$.

Este corrimiento hacia mayores números de onda puede estar asociado con la eliminación del electrón no apareado del orbital no ligante de la molécula de NO, lo que ocasionaría un aumento de la energía de la unión N-O.

Por otro lado, si el grupo NO^+ (nitrosonio) actúa como ligante en un complejo de coordinación, la frecuencia del estiramiento N-O aparece en el amplio rango $1575-1940 \text{ cm}^{-1}$. Esta disminución en el número de onda estaría relacionada con el debilitamiento de la unión N-O, motivada por el efecto inductivo $\text{M} \leftarrow \text{NO}$ que introduce el campo electrostático del ión metálico.

Este efecto es similar al observado en complejos carbonilos, en los cuales la frecuencia del estiramiento C-O es menor que el correspondiente al monóxido de carbono no perturbado (4).

La amplitud del rango de frecuencias correspondientes al estiramiento en el grupo nitrosonio coordinado se debe fundamentalmente a la posibilidad que dicha vibración presenta ante variaciones en la intensidad de la unión $M - NO^+$.

En los complejos que se supone contienen el grupo NO^- (nitroxilo) coordinado a un ión metálico, la frecuencia del estiramiento N-O aparece en el rango $1040-1170 \text{ cm}^{-1}$. Esto está de acuerdo con la frecuencia hallada para el estiramiento N-O del grupo NO_2^- coordinado, fundamentalmente análogo al grupo NO^- (nitroxonio).

grupo $O-NO_2$ como ligante :

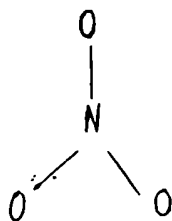
El ión nitrato tiene, a diferencia de la mayoría de los oxianiones, muy poca tendencia a actuar como ligante en compuestos de coordinación. Sin embargo, ha sido posible sintetizar complejos metálicos que tienen al ión nitrato coordinado, utilizando condiciones de equilibrio favorables y eliminando del medio de reacción los grupos neutros o grupos negativos que eventualmente pudieran competir con el ión nitrato como ligante.

Werner (6), por ejemplo, obtuvo el ión dinitratobisetilendiamina cobalto(III) por acción del ácido nítrico sobre el ión dinitro-bisetilendiamina cobalto(III), desplazándose el equilibrio nitrito \rightarrow nitrato en el ión complejo, debido al exceso de iones nitrato y a la descomposición del ácido nitroso formado.

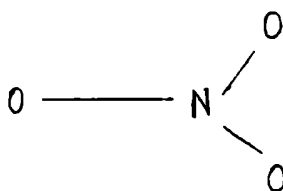
Chouse, Livingstone y Nyholm (7) han estudiado los espectros infrarrojos de una serie de nitratos complejos con el objeto de establecer la diferencia entre el espectro del ión libre y del ión coordinado (ver la I).

El ión nitrato libre posee una estructura altamente simétrica (I) perteneciente al grupo puntual D_{3h} , pasando por coordinación a una estructura

menor simetría (II), perteneciente al grupo puntual C_{2v} .



I



II

La disminución de simetría del ión nitrato por coordinación provoca el aumento de absorciones activas en el infrarrojo respecto al ión no coordinado y otras fuera de la zona estudiada.

Los modos de vibración atribuidos a las frecuencias obtenidas son; para el ión nitrato libre:

banda IR	ν_1	1050	estiramiento N-O
banda	ν_2	831	deformación $N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$
banda	ν_3	1390	estiramiento asim. $N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$
banda	ν_4	720	oscilación en el plano

Para la frecuencia ν_1 correspondiente a los 1050 cm^{-1} , sólo aparece en el ión nitrato es deformado por acción del campo cristalino del ión metálico (10).

Para el grupo O-NO₂ coordinado los tipos de vibración son:

banda	ν_1	1290-1253	est. sim. NO ₂
banda	ν_2	1034- 970	est. N-O
banda	ν_3	no se obs.	deformación NO ₂
banda	ν_4	1531-1481	est. asim. NO ₂
banda	ν_5	no se obs.	oscilación en el plano
banda	ν_6	800- 781	osc. fuera del plano

disminución de frecuencia que presenta el estiramiento N-O es debida debilitamiento que provoca el campo electrostático del metal sobre la unión.

otra parte el nitrato de metilo, donde la unión del grupo O-NO₂ con radical metilo se supone netamente covalente, presenta, para el estiramiento N-O, una frecuencia de 854 cm⁻¹.

corrimiento de dicha banda en nitratos complejos, desde 854 cm⁻¹ hasta 0 cm⁻¹ indicaría contribuciones iónicas del tipo $^+M - NO_3^-$.

almente, la aparición de bandas en las zonas de 1530-1480 cm⁻¹ y de 0-1250 cm⁻¹ es evidencia adicional de la presencia del grupo O-NO₂ rdinado.

el presente trabajo el método espectrofotométrico en el infrarrojo utilizó como diagnóstico del carácter de la unión M - NO₃ en nitratos complejos.

Tabla I (7)

	v_4	$\text{NH}_3 \vee$ $v_3 \text{NO}_3^-$	v_1	$v_1 \text{NO}_3^-$	v_2	$\text{NH}_3 \vee$ $v_2 \text{NO}_3^-$	v_6
$3)_3$		1376f 1299i		1045d		823f	
$\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$		1416i 1391f 1344i		1047d		831m 818m	
$2)_2 \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1499f	1393f 1348i	1266f	1049d	1010f	825m	800d
$(\text{NO}_3)_2$	1495f	1377ff 1330i	1269f	1052d 1032d	1011f	828f	803d
$1)_1 \text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1488f	1387m 1314f	1282f		1013f	825d	797d
PtCl_4	1481m	1362d 1339m 1326m	1269f	1027d	1012f		796f
K	1517f 1502f	1319d	1292i 1274f 1250i		989f 979f 975f		801f
$1)_2$	1502f	1362ff 1307f	1274f		988ff		797i 784f
$1)_3$	1513m	1418i 1359ff	1272f		1018f		805m
$2)_4 (\text{NO}_3)_4$	1529f	1387m 1339d 1326d	1290i 1276i 1264f		980f 956f	823f	781d
$1)_3)_2 (\text{NO}_3)_4$	1522f	1330m	1253f		970a	821m 816m	
	1531f	1387d	1290f 1277i		1034ff		804f 799i
	1672ff		1287f		854f		759m

!! dipiridilo.

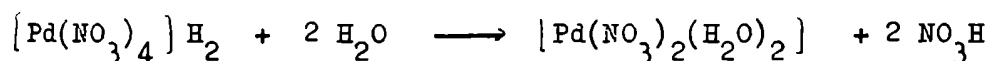
d : débil ; f = fuerte ; i : inflexión ;

CAPITULO I

Nitratos complejos de Paladio

A) Tetranitrato paladatos (II)

El paladio metálico se disuelve en ácido nítrico concentrado dando una solución de color rojo intenso de la que se obtiene por cristalización el compuesto $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (8). Recientemente Gatehouse, Livingstone y Nyholm (7) estudiaron el espectro infrarrojo de este compuesto, demostrando que el ión nitrato y el grupo H_2O actúan en realidad como ligantes en el complejo dinitrato diaquo paladio(II); $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. El hecho de que el dinitrato diaquo paladio(II) pudiera ser producto de descomposición del ácido hipotético tetranitrato paladio(II)



nos llevó a intentar la preparación de sales de este ácido a partir de soluciones de paladio metálico en ácido nítrico. Para ello se agregó nitrato de potasio a una solución de paladio metálico en ácido nítrico concentrado, en cantidad estequiométrica para formar el tetranitrato paladato(II) de potasio. Se obtuvo un producto de color rojo anaranjado de fórmula $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2 \text{NO}_3\text{K}$; soluble en ácido nítrico concentrado o diluido, inestable en medio acuoso dando una solución ácida de la que por calentamiento precipitó el óxido de paladio (II) hidratado, de color marrón oscuro.

El diagrama Debye Scherrer del producto rojo anaranjado demostró la ausencia de nitrato de potasio libre.

En forma similar se obtuvo la correspondiente sal de sodio que, a diferencia de la sal de potasio, resultó ser higroscópica.

Espectro infrarrojo :

En el capítulo de introducción se discutió la aplicación del método espectrofotométrico en el infrarrojo para la determinación del

M - NO₃.

tro infrarrojo del compuesto rojo anaranjado (fig. I) muestra las siguientes bandas de absorción:

$\nu_3 \text{NO}_3^-$	ν_1	$\nu_1 \text{NO}_3^-$	ν_2	$\nu_2 \text{NO}_3^-$	ν_6
1370 d	1270 f 1235 i		1010 f 997 f		802 i 796 m

l : mediano m : mediano f : fuerte i : inflexión

ones (7)

el grupo O-NO₂

Para el grupo NO₃⁻

estiramiento simétrico NO₂

ν_1 estiramiento N-O

estiramiento N-O

ν_2 deformación NO₂

estiramiento asimétrico NO₂

ν_3 estiramiento asimétrico NO₂

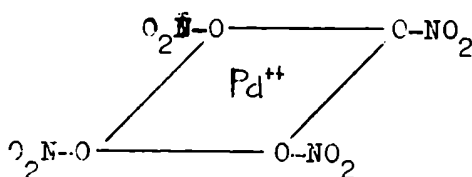
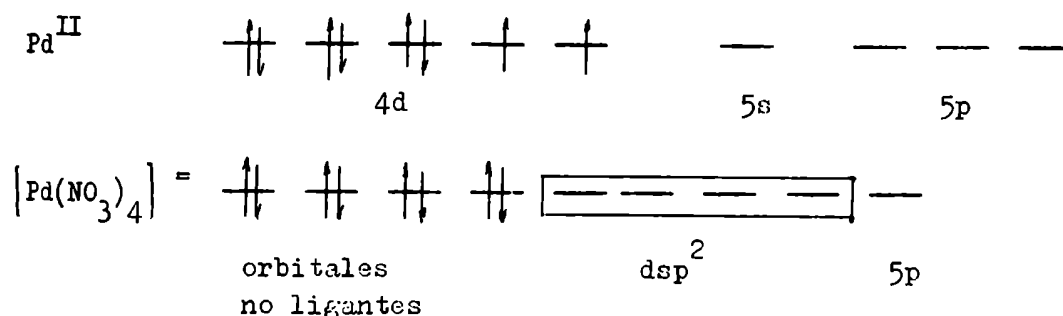
deformación fuera del plano

características del ión nitrato coordinado.

La posición de la banda de absorción debida al estiramiento N-O del NO₂ indica que el tipo de unión Pd-O-NO₂ es "esencialmente" covalente y aunque con mayor contribución iónica que en el caso del

los resultados indican que el compuesto rojo anaranjado es un verdadero complejo de paladio (II), 4-coordinado, que debe ser formulado como tetranitrato paladato (II) de potasio, $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4] \text{K}_2$, con el grupo O-NO₂ como único ligante.

Aplicando con el método de ligadura de valencia de Pauling (3), la geometría espacial de los ligantes alrededor del ión paladio (II) es octaédrica (8) en un ión complejo del tipo "esencialmente" covalente planar, utilizándose orbitales hibridizados del tipo $4d5s5p^2$ del paladio (II).



La estabilidad del tetranitrato paladato (II) de potasio se confirma por el hecho de que el espectro infrarrojo no presenta bandas de absorción intensas en la zona de 1390 cm^{-1} características del estiramiento NO_2 en el ión nitrato libre como sucede en los complejos poco estables $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{PET}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ (ver tabla I).

Acción del ácido nítrico concentrado sobre el tetranitro paladato (II) de potasio.

Griffith, Lewis y Wilkinson (9) estudiaron recientemente la acción del ácido nítrico concentrado sobre el tetranitro paladato (II) de potasio. El producto obtenido fué formulado como $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4\text{NO}_3\text{NO}] \text{K}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, conteniendo el ión nitrosonio (NO^+) coordinado y suponiendo el número de coordinación seis para el ión paladato (II).

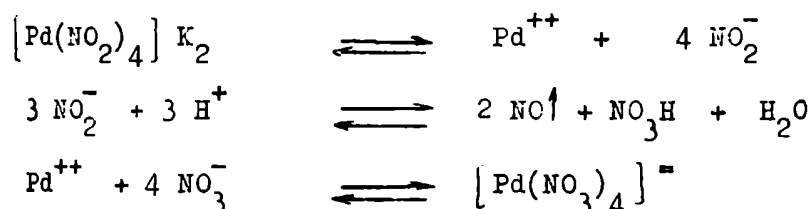
Al repetir este trabajo se obtuvo un producto de propiedades y composición similares al obtenido por reacción de nitrato de potasio sobre una solución de paladio en ácido nítrico concentrado. El espectro infrarrojo del mismo resultó idéntico al discutido anteriormente, evidenciando la ausencia de las bandas características intensas correspondientes al ión nitrosonio y al ión nitrito coordinados (1700 y 850 cm^{-1}).

En la figura 2 se muestra el espectro infrarrojo del tetranitro pala-

to(II) de potasio a efectos de comparación.

En la zona de aproximadamente 1700 cm^{-1} aparecen bandas de intensidad bil, atribuidas por Addison y Gatehouse (10) a la superposición de las frecuencias fundamentales ν_2 y ν_6 para el ión nitrato coordinado. Estas bandas no pueden ser atribuidas al ión nitrosonio, ya que la absorción debida al estiramiento N-O para dicho ión es de intensidad fuerte o media. En el espectro infrarrojo de un nitrato complejo típico, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_6](\text{NH}_4)_2$, fig. 6, pueden observarse bandas débiles en esta zona. Existe, sin embargo, la posibilidad de que el complejo nitrosonio pueda formarse como producto intermedio de la reacción. Esta suposición se basa en el hecho de que el ácido nítrico concentrado ha sido utilizado con éxito para la introducción del grupo nitrosonio en complejos metálicos (11).

La sustitución del grupo NO_2 por el grupo O-NO_2 se produciría finalmente según el siguiente esquema :



Este esquema explicaría el desprendimiento de vapores nitrosos durante la reacción y el hecho de que el grupo NO_2 , fuertemente nucleofílico, pueda ser reemplazado por el grupo O-NO_2 , de mucha menor tendencia a la coordinación.

Esta suposición está confirmada por el hecho de que el grupo NO_2^- no es sustituido por el grupo NO_3^- proveniente de un nitrato alcalino en medio neutro no oxidante.

Parte experimental.

Hexanitro paladato (II) de potasio monohidratado :

Se obtiene según la técnica de Jonassen y Cull (12).

ata 1 gr. de cloruro de paladio con una solución de 2.04 gr. trito de potasio en 50 ml. de agua. La solución se lleva a ebullición y luego se evapora hasta reducir su volumen a una quinta parte. Se filtra y vuelca sobre 60 ml. de alcohol 96° agitando constantemente. Precipita así un sólido amarillo limón que es lavado por decantación con alcohol y luego trasvasado al filtro con ayuda del mismo, se lo lava finalmente con éter. Se seca al aire y luego en estufa a 100-110°C.

tiene 2,2 gr. de $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

sis :

Calculado para $\text{PdN}_4\text{O}_9\text{K}_2\text{H}_2$	Pd %	27.6	N ₂ %	14.4
Encontrado		27.9		14.1

oro de paladio (13):

3 gr. de paladio metálico fueron disueltos en aproximadamente 10 ml. de ácido clorhídrico (d : 1.18 g/ml) al que se le adicionó 2 ml. de ácido nítrico concentrado (d : 1.42 g/ml). La solución se evaporó a fuego directo hasta reducir su volumen en forma apreciable y se lo puso a baño maría hasta sequedad. Se obtuvo así un sólido marrón rojizo que se secó en estufa a 100-110°C durante una hora.

nitrato paladato (II) de potasio :

A partir de paladio metálico :

0.3562 gr. de paladio metálico fueron disueltos en aproximadamente 10 ml. de ácido nítrico concentrado (d : 1.42 g/ml). A la solución obtenida después de la eliminación de vapores nitrosos, se le agregaron 0.7640 gr. de nitrato de potasio. La solución se llevó a sequedad a baño maría. El producto rojo anaranjado obtenido se secó en estufa a 100-110°C durante dos horas.

álisis :

Calculado para $\text{PdN}_4\text{O}_{12}\text{K}_2$:	Pd %	24.6	N_2 %	12.95
Encontrado		24.1		13.6

1) A partir de tetranitro paladato (II) de potasio :

1 gr. de complejo fué tratado con aproximadamente 10 ml. de ácido nítrico concentrado (d : 1.42 g/ml). Se produjo un leve desprendimiento de vapores nitrosos, disolviéndose sólo parcialmente. Al calentar a baño maría el desprendimiento de los vapores nitrosos se hizo más intenso y el sólido se disolvió completamente dando lugar a una solución roja. Esta se evaporó a sequedad y el producto rojo anaranjado obtenido se secó en estufa a 100-110°C durante dos horas.

álisis (14)(15) :

Calculado para $\text{PdN}_4\text{O}_{12}\text{K}_2$	Pd %	24.6	N_2 %	12.95
Encontrado		24.9		12.8

tetranitrato paladato (II) de sodio :

Se preparó en forma similar a la correspondiente sal de potasio (técnica a).

álisis :

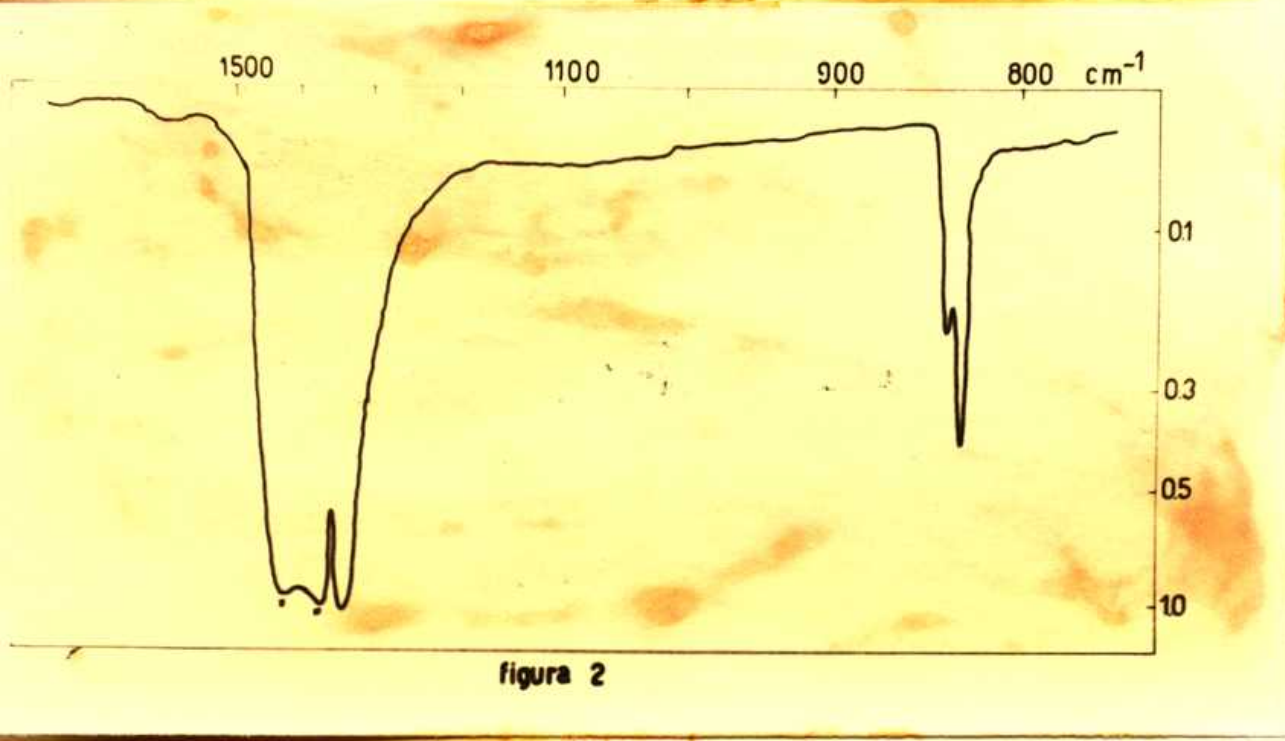
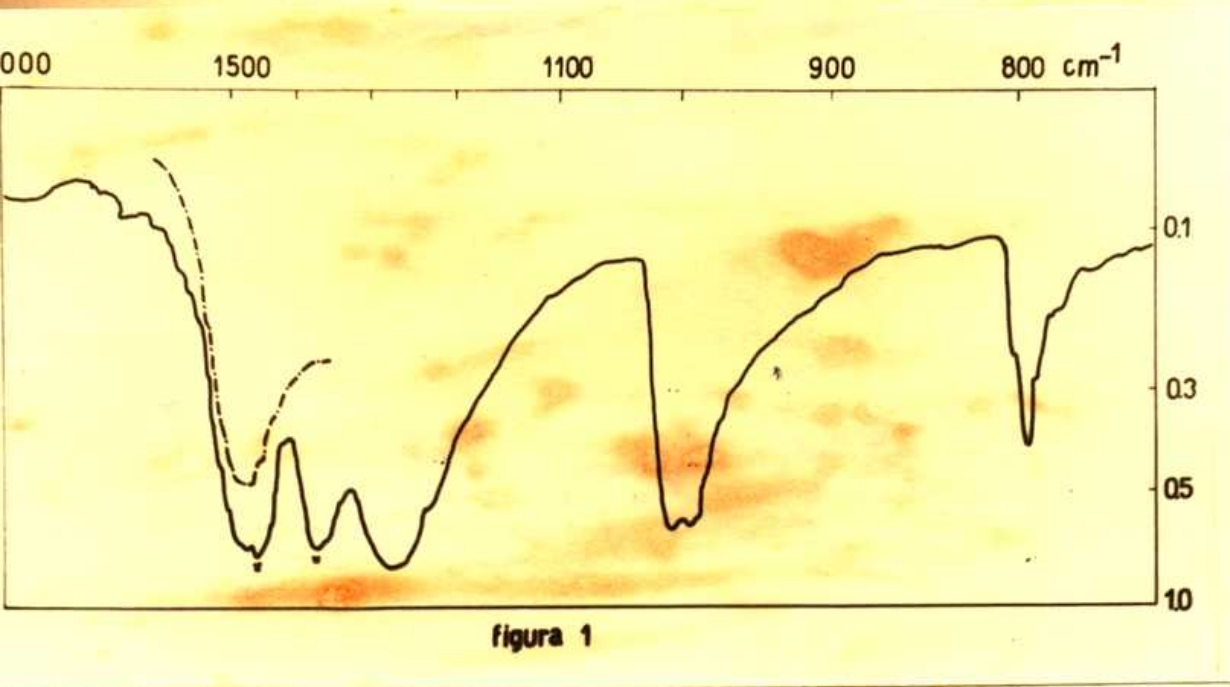
Calculado para $\text{PdN}_4\text{O}_{12}\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	N_2 %	13.4
Encontrado		13.4

Métodos de análisis :

Paladio : se determinó graviméticamente como dietilglioximato de paladio.

Nitrógeno : se determinó disolviendo en un balón de destilación aproximadamente 0.2 gr. de muestra en 200 ml. de agua, agregando luego 3 gr. de aleación Devarda finamente dividida y 50 ml de hidró-

o de sodio al 50 %. El amoníaco liberado fué destilado re-
ciéndolo sobre ácido clorhídrico 0.1 N valorado y titulando el
ese por retorno con HONa de igual concentración, utilizando
o de metilo como indicador.



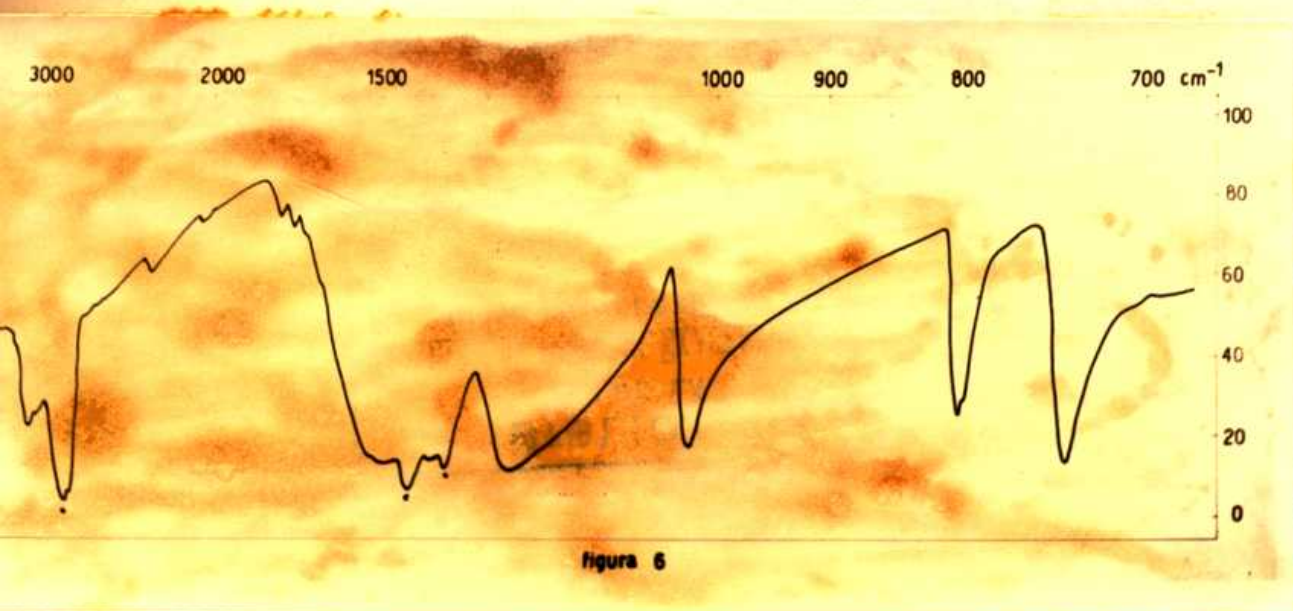


figura 6

A:

En línea llena, espectro infrarrojo de muestra sólida en parafina líquida.

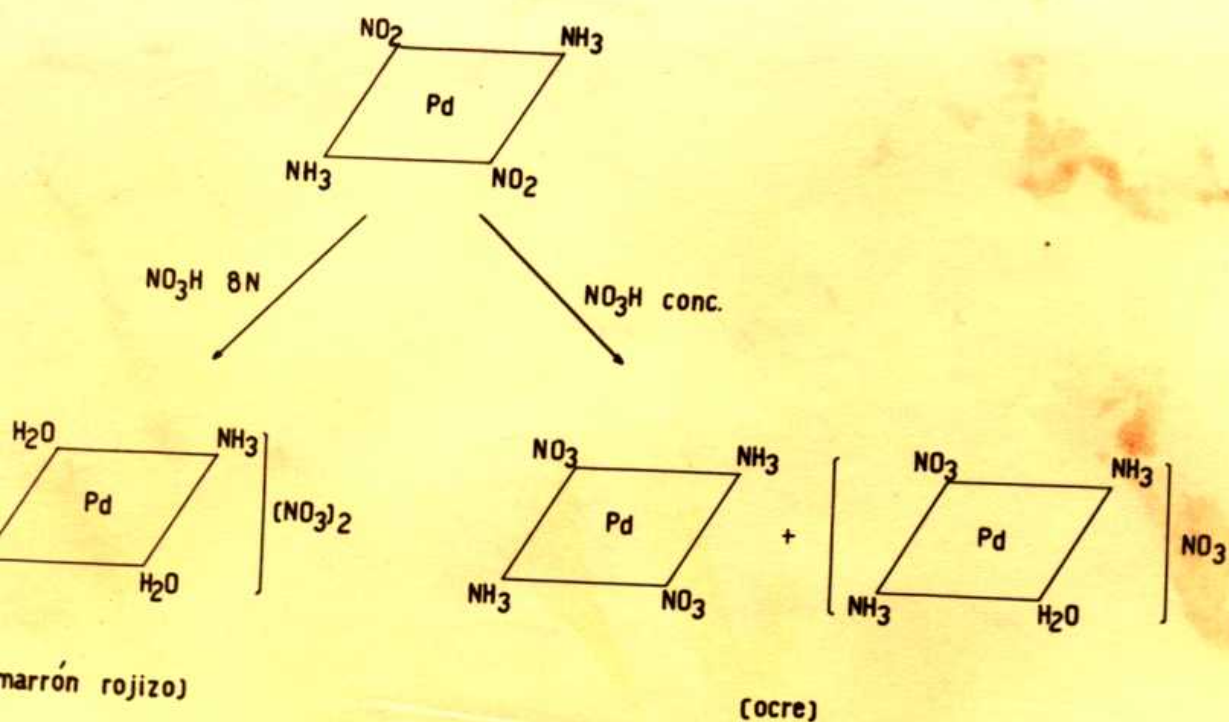
En línea punteada, espectro infrarrojo de muestra sólida en aceite de halocarbon.

Los asteriscos indican las zonas de absorción de la parafina líquida.

B) Acción del ácido nítrico sobre trans dinitrodiamin paladio (II).

La reacción entre trans dinitrodiamin paladio (II) y el ácido nítrico resultó ser mucho más compleja que en el caso del tetranitro paladato (II) de potasio.

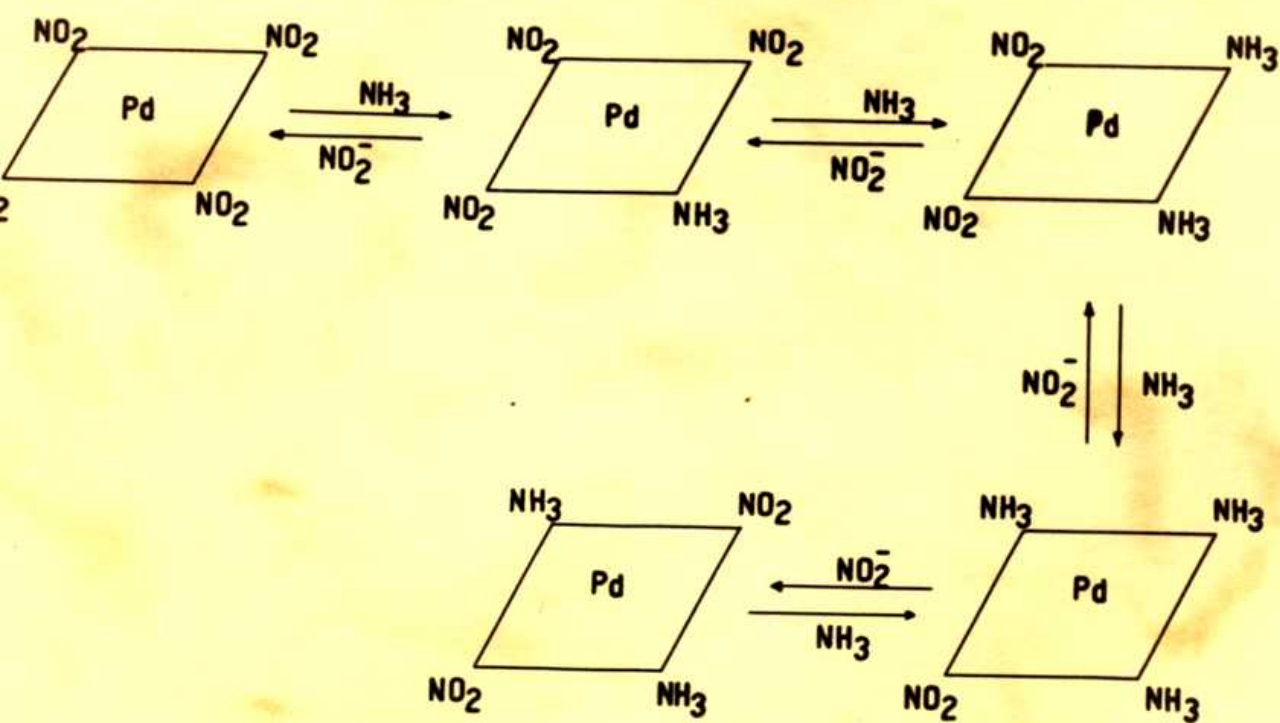
Se obtuvieron mezclas de compuestos en función de la concentración del ácido nítrico empleado. Sin embargo, con los análisis químicos y espectros infrarrojos de diversas muestras se puede establecer que utilizando ácido nítrico 8 N se forma el complejo nitrato de diaquodiamin paladio (II) que no contiene el grupo O-NO₂ coordinado; y que con ácido nítrico muy concentrado (d: 1.42 g/ml) se forma un complejo que contiene dicho grupo, probablemente dinitrato diamin paladio (II) o nitrato de nitratoaquodiamin paladio (II).



Los complejos 4 coordinados planares, de paladio (II), son, en general, menos estables termodinámicamente y más lábiles, respecto a reacciones de sustitución, que sus análogos de platino (II). Así por ejemplo: $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ intercambian muy rápidamente con CN^\ominus y Cl^\ominus respectivamente (16). Esto explica el hecho de que la isometría cis-trans sea poco frecuente entre los complejos de Pd (II) ya que los pocos ejemplos, como cis y trans paladio diclorodiamino, sufren una rápida isomerización.

Otra diferencia importante con el Pt (II) es el hecho de que el efecto trans, aunque opera en reacciones de sustitución, es mucho menos determinante que en el caso del Pt(II), debido principalmente a la existencia de equilibrios atribuibles a la labilidad de los complejos.

Un ejemplo de este comportamiento es el del mecanismo de la reacción entre $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \text{K}_2$ y amoníaco. Debido a la fuerte tendencia orientadora trans del grupo nitro, sería de esperar la formación del cis di-nitrodiamin paladio (II), sin embargo, éste sólo aparece como impureza del isómero trans.

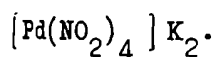


massen y Cull (12) suponen el mecanismo anterior el que estaría favorecido por la escasa solubilidad que presenta el isómero trans respecto del cis.

Por otra parte la influencia estabilizadora de uniones del tipo σ es menos importante en el caso del Pd (II) (orbital 4d) que en el del Pt (II) (orbital 5d).

Resulta, por lo tanto, imposible determinar exactamente si un dado producto de reacción es el resultado directo de una simple sustitución en el complejo original.

El reemplazo del grupo NO_2 por el O-NO_2 , en un medio de ácido nítrico concentrado se debe, en este caso al desplazamiento del equilibrio $\text{O}_2^- \longrightarrow \text{NO}_3^-$ en el ión complejo debido a la descomposición del ácido nitroso formado y a la alta concentración del grupo nitrato, como ya vimos en el caso de la acción del ácido nítrico sobre el



En ácido nítrico 8 N el grupo H_2O compite como reactivo nucleofílico con el ión nitrato, coordinándose con el ión paladio (II). Este caso es comparable al de la formación del complejo dinitratodiaquo paladio (II) (7) (8). Este comportamiento es completamente diferente al del $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] \text{K}_2$, donde el grupo NO_2^- es mucho más resistente a la sustitución.

Espectros infrarrojos de los productos de reacción.

Los efectos de la comparación se estudió el espectro infrarrojo del producto original (ver asignaciones en tabla 2), y (fig. 3).

En la figura 5 se nota la ausencia de la banda de absorción característica del estiramiento N-O correspondiente al grupo O-NO_2 coordinado ($1034-970 \text{ cm}^{-1}$). Aparecen en cambio bandas de absorción alrededor de 400 y 830 cm^{-1} debidas al estiramiento asimétrico y a la deformación del grupo NO_2 del ión nitrato libre.

En la figura 4, aparecen bandas bien definidas en la zona de 1500 y 1000 cm^{-1} correspondientes al estiramiento N-O del grupo O-NO_2 coordinado. La banda que aparece en la zona de los 840 cm^{-1} puede ser atribuida

da tanto al ión nitrato como al amoníaco coordinados.

los dos casos aparecen las bandas características correspondientes a los grupos NH_3 y H_2O .

Parte experimental :

trans-Dinitrodiamin paladio (II) :

obtenido según la técnica de Cull y Jenassen (17).

Analisis :

Calculado para $\text{PdN}_4\text{O}_4\text{H}_6$	Pd %	45.83	N_2 %	24.07
Encontrado		45.9		23.6

Propiedades :

Con yoduro de potasio deposita diiododiamin paladio (II) de color amarillo y la solución se torna roja en el término de una hora. Al calentarse a 225°C con desprendimiento de gases. Estas dos propiedades confirman la configuración trans del complejo (17).

Preparación del trans dinitro diamin paladio (II) :

A 0.6 gr. de $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ se le agregaron 10 ml. de ácido nítrico concentrado ($d : 1.42 \text{ g/ml}$); la solución resultante desprendió vapores nitrosos mientras se formaba un precipitado amarillo verdoso en el seno de la misma. Al calentarla, el desprendimiento de los vapores se hizo más abundante y la suspensión dió origen a una solución de color rojo intenso. Se evaporó luego a baño maría y secó en estufa a -110°C durante dos horas. El producto obtenido presentó colores que variaron entre el ocre y el marrón rojizo.

Para la técnica se siguió cuando se usó ácido nítrico 8 N como agente oxidante.

Análisis :

Calculado para	$\text{PdN}_{46}\text{O}_6\text{H}_6$	Pd %	40.2	N_2 %	21.2
	$\text{PdN}_{48}\text{O}_8\text{H}_{10}$		35.3		18.65
	$\text{PdN}_{47}\text{O}_7\text{H}_8$		37.5		19.83
	$\text{PdN}_{49}\text{O}_9\text{H}_{12}$		33.3		17.6
Encontrado (prod. marrón rojizo)			33.0		19.2
(prod. ocre)			39.5		19.6

Métodos de análisis :

Paladio :

Se calcinó aproximadamente 0.150 gr. de muestra ; la mezcla de paladio y óxidos de paladio fué tratada con ácido fórnico a 200°C, pesándose como paladio metálico.

Nitrógeno :

Se lo determinó mediante la técnica descrita en la pág. 16.

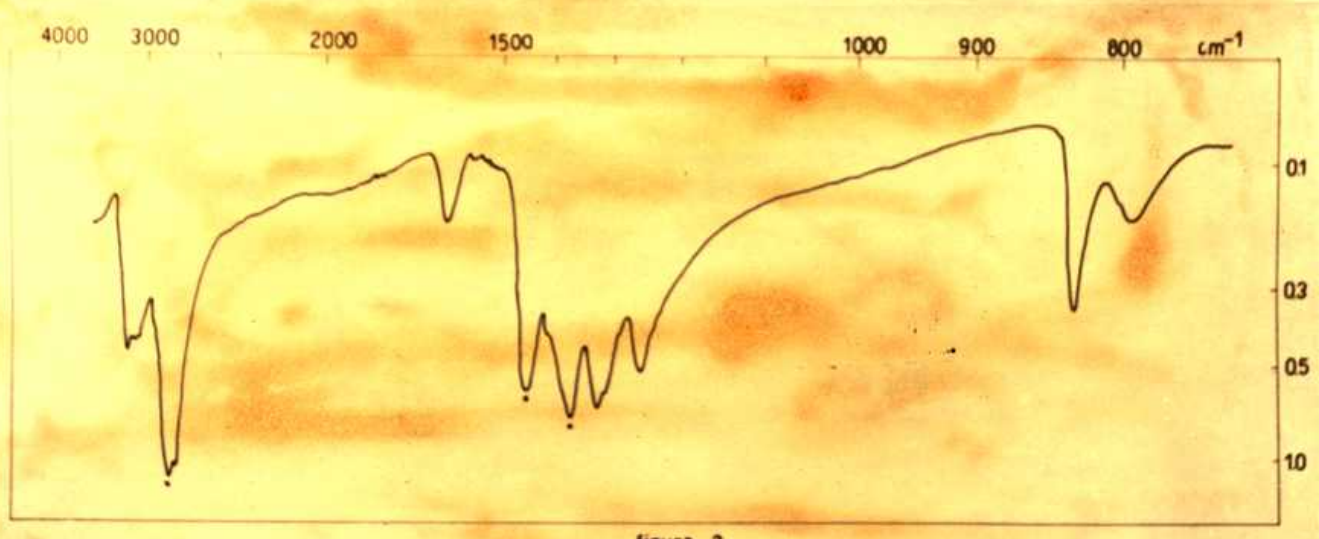


figura 3

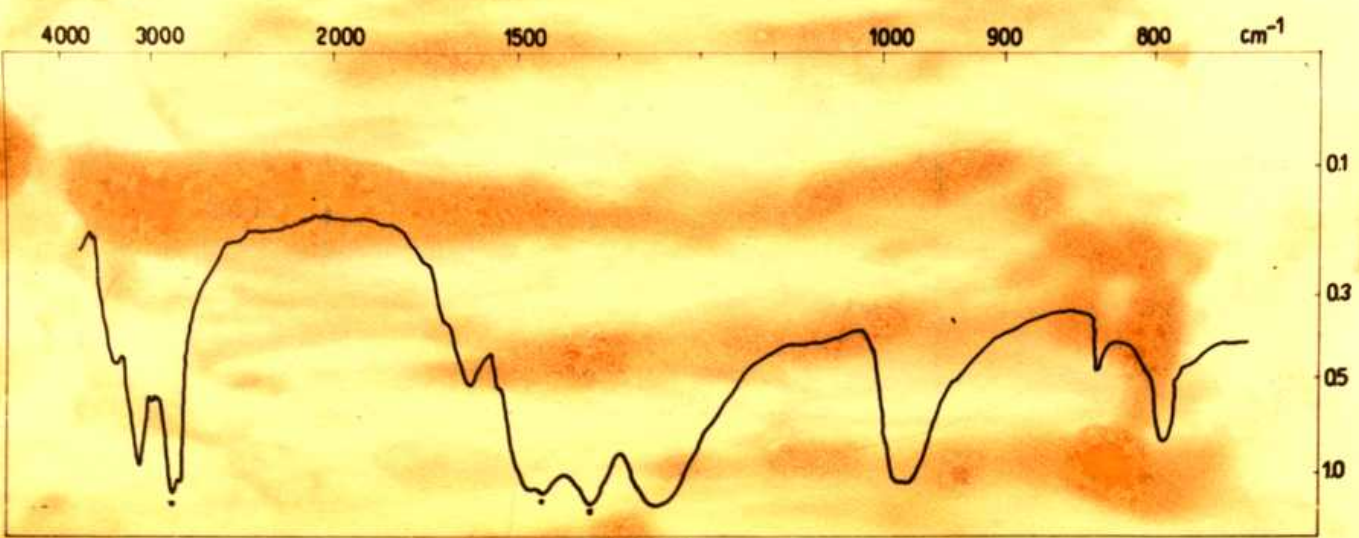


figura 4

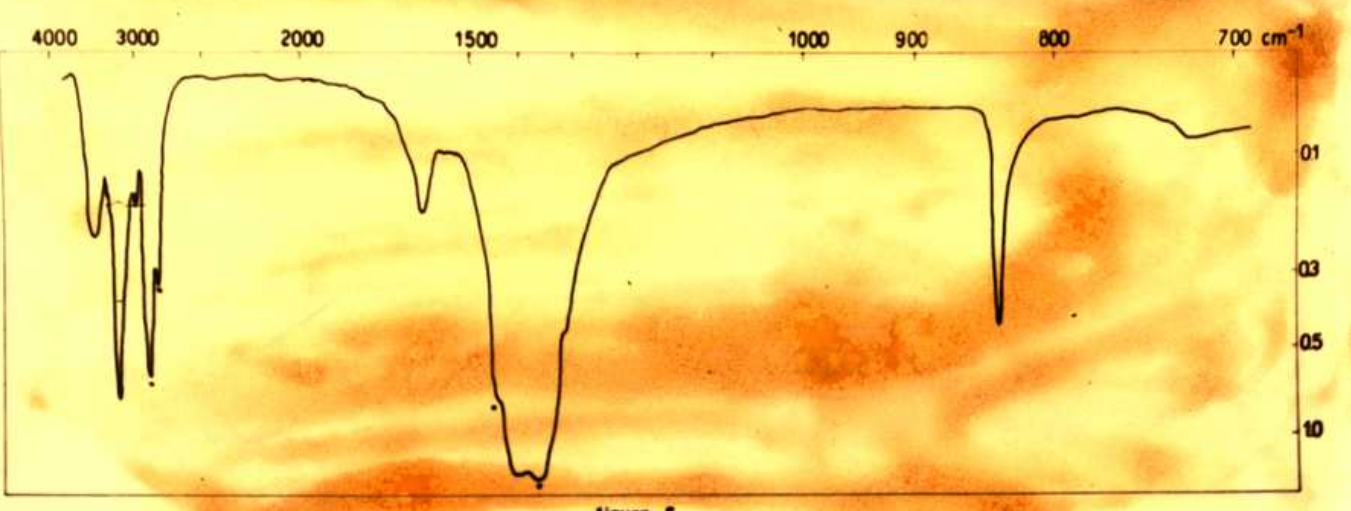


figura 5

TABLA 2

	$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ $\overset{\delta}{\text{O}}$ $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$	$\text{Pd}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$
H_2O	3450	3400	
NH_3	3140	3140	3220 3130
NH_3	1615	1615	1640
$\nu_4 \text{O}-\text{NO}_2$		1490	
$\nu_3 \text{NO}_3^-$	1410		
NO_2			1330
NH_3		1265	1260
$\nu_2 \text{O}-\text{NO}_2$		980	
$\text{NH}_3 + \text{NO}_3^-$	835	839	
NO_2			829
NH_3		797	797

CAPITULO 2 .

Nitratos nitrosilos de Platino (II).

a) Acción del ácido nítrico concentrado sobre el ión Tetramin-
Platino (II).

La acción del ácido nítrico concentrado sobre el ión tetraminplatino (II) fué estudiada por diversos autores, habiéndose formulado distintos productos de reacción; dependiendo fundamentalmente la naturaleza de los mismos del anión asociado al catión complejo. Peyrone (18) cita la formación de un compuesto amarillo con desprendimiento de vapores irritantes al calentar $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ con ácido nítrico y alcohol. Gerdes (18) asigna al compuesto azul, obtenido por acción de ácido nítrico sobre el complejo anterior, la fórmula $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ donde el platino actúa con su máximo número de oxidación.

Jerhart, Odling, Blomstrand y Cleve (18) describen la formación de un compuesto blanco, explosivo, poco soluble en agua fría y en ácido nítrico, de fórmula $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{OH}](\text{NO}_3)_2$, cuando se calienta sulfato o nitrato de tetramin platino con ácido nítrico concentrado.

Loefoed cita un compuesto de fórmula $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NO}(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$. NO_3H y este mismo autor junto con Cleve, Hadow y Gerdes postulan la formación de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ cuando se pasan vapores nitrosos a través de una solución de sulfato de tetramin platino (II).

Bernjaev (19) obtuvo, al tratar $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ con ácido nítrico concentrado, una mezcla de los isómeros $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{NO}_3)_2$, blanco, estable e insoluble en agua, y $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NO}(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$, azul, inestable y soluble en agua. El compuesto azul, separado por tratamiento con agua fría es reprecipitado con ácido nítrico concentrado.

Cleve (18) supone una hidrólisis inmediata del compuesto azul, aún en agua fría, para dar $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{OH}(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ como producto final.

Por otra parte, calentando cloruro de tetramin platino (II) con ácido nítrico, Odling, Peyrone, Hadow, Grünberg y Cleve (18) obtuvieron

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$ de color amarillo pálido.

ewsky preparó $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ por acción del ácido nítrico sobre el cloroplatinato de tetramin platino (II). El precipitado formado, disuelto en agua caliente, fué recristalizado al vacío.

El compuesto $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ tratado con exceso de ácido nítrico da lugar, según Cleve, a la formación del $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$, que se hidroliza fácilmente para dar el compuesto original.

En este capítulo se estudian los productos de reacción entre el nitrato y cloruro de tetramin platino (II) y el ácido nítrico concentrado, por métodos químicos y espectrofotométricos en el infrarrojo, con el objeto de investigar la composición y estructura de los mismos; en particular la de aquellos intensamente coloreados, intermediarios de la reacción de oxidación.

Acción del ácido nítrico concentrado sobre el nitrato de tetramin platino (II) :

La naturaleza de los productos obtenidos depende fundamentalmente de la temperatura a la que se efectúa la reacción.

A temperatura ambiente, el nitrato de tetramin platino (II) se disuelve parcialmente en ácido nítrico concentrado ($d : 1.42 \text{ g/ml}$), para dar una solución ligeramente verde. Calentando suavemente (alrededor de 50°C), se forma un insoluble de color azul intenso, que, al ser mantenido a baño maría, pasa a amarillo.

Los espectros infrarrojos del producto azul (figuras 8 y 9, tabla 3) muestran cuatro aspectos significativos:

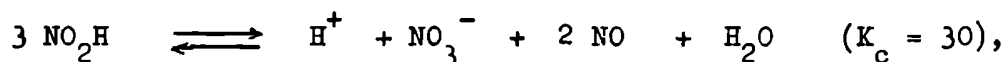
- 1) La presencia del grupo NH_3 inalterado.
- 2) Una banda de absorción, de intensidad fuerte a mediana, en la zona de ca. 1750 cm^{-1} , atribuida a la frecuencia del estiramiento N-O del grupo NO^+ coordinado.
- 3) La presencia de las bandas de absorción características del ión nitrato libre.

- 4) Dos bandas de absorción en la zona de ca. 1000 cm^{-1} , de intensidad variable, características de la frecuencia del estiramiento N-O del grupo O-NO₂ coordinado, inactivas o muy débiles en el ión nitrato libre.

la figura 7 se muestra el espectro infrarrojo del nitrato de tetra-
platino (II) monohidratado a efectos de comparación.

base a estos datos y al contenido de nitrógeno de las diversas
muestras obtenidas se puede suponer que el producto azul es en reali-
dad una mezcla de un complejo nitrosilo de platino (II); que contiene
dos grupos NO⁺, O-NO₂, y NH₃ coordinados; y un complejo de platino (IV),
probablemente el producto obtenido a más alta temperatura, que contiene
dos grupos O-NO₂ y NH₃ coordinados.

la formación del ión NO⁺ (nitrosonio) no puede ser explicada de una
manera directa. Una posibilidad, es la de su formación a partir del
óxido nítrico generado en la reducción del ácido nítrico, según la
ecuación :



en nuestro caso muy desplazada hacia la izquierda. El ácido nitroso
en su vez generaría NO⁺ según la ecuación :



como sucede en la formación del cloruro de nitrosilo.

el ión NO⁺ formado en la oxidación parcial del ión tetramin platino (II),
puede reaccionar con el exceso de dicho ión que ha permanecido inaltera-
do, formándose un ión complejo nitrosilo de tipo nitrosonio, aparen-
temente 6 coordinado, que contiene además del grupo NO⁺, los grupos
NO₂ y NH₃ coordinados. Esta suposición está avalada por el hecho de
que recientemente Griffith, Lewis y Wilkinson (9) obtuvieron el com-
plejo nitrosilo de platino (II), [Pt(NH₃)₄Cl(NO)]Cl(NO₃), saturando
una solución de cloruro de tetramin platino (II) en ácido nítrico dilu-
ido, con óxido nítrico.

La estructura de estos compuestos diamagnéticos, 6 coordinados, puede ser explicada de acuerdo a la moderna teoría electrostática de la unión coordinada (20) suponiendo una simetría tetragonal, con los grupos NO^+ y O-NO_2 situados perpendicularmente al plano determinado por los cuatro grupos NH_3 .

Las uniones Pt--NO y Pt -- O-NO_2 tendrán en este caso un carácter iónico parcial.

Estructuras de este tipo fueron propuestas recientemente para explicar la forma en que los ligantes están unidos al platino (II) y paladio (II) en complejos 6 coordinados.

Este tipo de compuestos se discutirá con más detalle al tratar la acción del cloruro de nitrosilo sobre los complejos 4 coordinados de Pd (II) y Pt (II).

La presencia de dos bandas de absorción en el producto azul, en la zona de ca. 1000 cm^{-1} , características del estiramiento N-O en el grupo O-NO_2 coordinado, se explica por la existencia de dos tipos diferentes de unión Pt --O-NO_2 . La banda de mayor frecuencia (1045 cm^{-1}) correspondería al estiramiento N-O del grupo O-NO_2 coordinado en el complejo nitrosilo de platino (II) intensamente coloreado, con mayor carácter iónico que en el caso del complejo de platino (IV), posible producto final de la reacción, en el cual el grupo O-NO_2 se halla octaédricamente coordinado (945 cm^{-1}). Contribuye además a aumentar el orden de unión el mayor poder polarizante del ión platino (IV) respecto al ión platino (II).

Cuando se trata el producto azul con agua fría, se obtiene un insoluble de color blanco y una solución incolora que contiene el ión $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Este ión se puede reconocer por la formación de un precipitado verde de sal de Magnus, $\text{PtCl}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$, al agregársele tetracloro platinato (II) de potasio.

El compuesto nitrosilo azul puede formarse nuevamente por adición de ácido nítrico concentrado a la solución que contiene el ión $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Respecto a la naturaleza del compuesto blanco amarillento, obtenido por calentamiento del nitrato de tetramin platino (II) con ácido nítrico concentrado, resulta muy difícil determinar su verdadera

composición por métodos químicos, ya que los contenidos de nitrógeno de las posibles fórmulas son muy similares.

Se puede afirmar sin embargo, que el compuesto blanco amarillento de platino (IV), contiene el grupo $O-NO_2$ coordinado, caracterizado por la banda de ca. 1000 cm^{-1} , por lo que la fórmula propuesta por Cernjaev no es correcta (figura 10).

Por otra parte es difícil imaginar un esquema de reacción que lleve a la formación de un nitrocomplejo de platino (IV) en un medio ácido y oxidante en el cual el grupo NO_2^- libre es muy inestable.

La ausencia del grupo NO_2^- coordinado se evidencia por no presentar, el espectro infrarrojo, la banda de absorción característica del grupo NO_2 , de intensidad fuerte, en ca. 1330 cm^{-1} , que aparece en los nitrocomplejos de platino (II).

De acuerdo a los contenidos de nitrógeno y al análisis de los espectros infrarrojos de varias muestras, se infiere que la formulación más probable para el compuesto blanco amarillento es $[Pt^{IV}(NH_3)_4(NO_3)(OH)](NO_3)_2$, originariamente propuesto por Cleve y sus colaboradores. Cuando se trata el producto azul con agua caliente, se desprende óxido nítrico, quedando un residuo blanco amarillento, de espectro infrarrojo (figura 11) y composición idénticos al de la sustancia descripta en el párrafo anterior.

b) Acción del ácido nítrico concentrado sobre el cloruro de tetramin platino (II) :

La reacción entre el cloruro de tetramin platino (II) y el ácido nítrico 8 N sigue un esquema formalmente análogo al del discutido en el punto a). Sin embargo, la presencia del ión cloruro complica la interpretación de los análisis químicos, ya que eventualmente puede competir con el grupo nitrato como ligante.

El cloruro de tetramin platino (II) se disuelve parcialmente en ácido nítrico 8 N, dando una solución verdosa; calentando suavemente (ca. 40°C) se forma un precipitado azul verdoso que se transforma en blanco amarillento al elevar la temperatura a 100°C .

El espectro infrarrojo (tabla 3 y figuras 12 y 13) del compuesto azul verdoso es análogo al del producto azul derivado del nitrato de tetramin platino (II), presentando las bandas características correspondientes a los grupos NH_3 , NO , NO_3^- y O-NO_2 coordinados, apareciendo en este último caso dos bandas de diferente frecuencia asignables al estiramiento N-O .

La figura 14 muestra el espectro infrarrojo del cloruro de tetramin platino monohidratado a efectos de comparación.

El probable esquema de reacción, basado en los espectros infrarrojos y en los análisis químicos de diversas muestras, se indica en la página 30.

La fórmula $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO})]\text{Cl}(\text{NO}_3)$, fué propuesta por Griffith, Lewis y Wilkinson, para el producto obtenido por saturación de una solución de cloruro de tetramin platino (II) en ácido nítrico diluído con óxido nítrico (9).

El espectro infrarrojo del producto blanco amarillento (figura 15) confirma la presencia del grupo O-NO_2 coordinado con alto grado de unión covalente ya que la banda de absorción debida al estiramiento N-O de dicho grupo, aparece en 950 cm^{-1} , mucho menor que la correspondiente a la unión parcialmente iónica como en el caso del complejo nitrosilo azul verdoso (1045 cm^{-1}).

Parte experimental:

Nitrato de tetramin platino (II) monohidratado:

A 3.5 gr. de cloruro de tetramin platino (II) se le agregó la cantidad estequiométrica de nitrato de plata. El precipitado de cloruro de plata formado fué separado por filtración, previa digestión a ca. 90°C . La solución fué evaporada en medio amoniacal hasta reducir su volumen a unos 50 ml. y una vez acidificada con nítrico se le agregó, con agitación constante, 600 ml. de una mezcla de alcohol y acetona al 50 %. Precipitó así el compuesto blanco de fórmula $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que se dejó sedimentar por espacio de una hora.

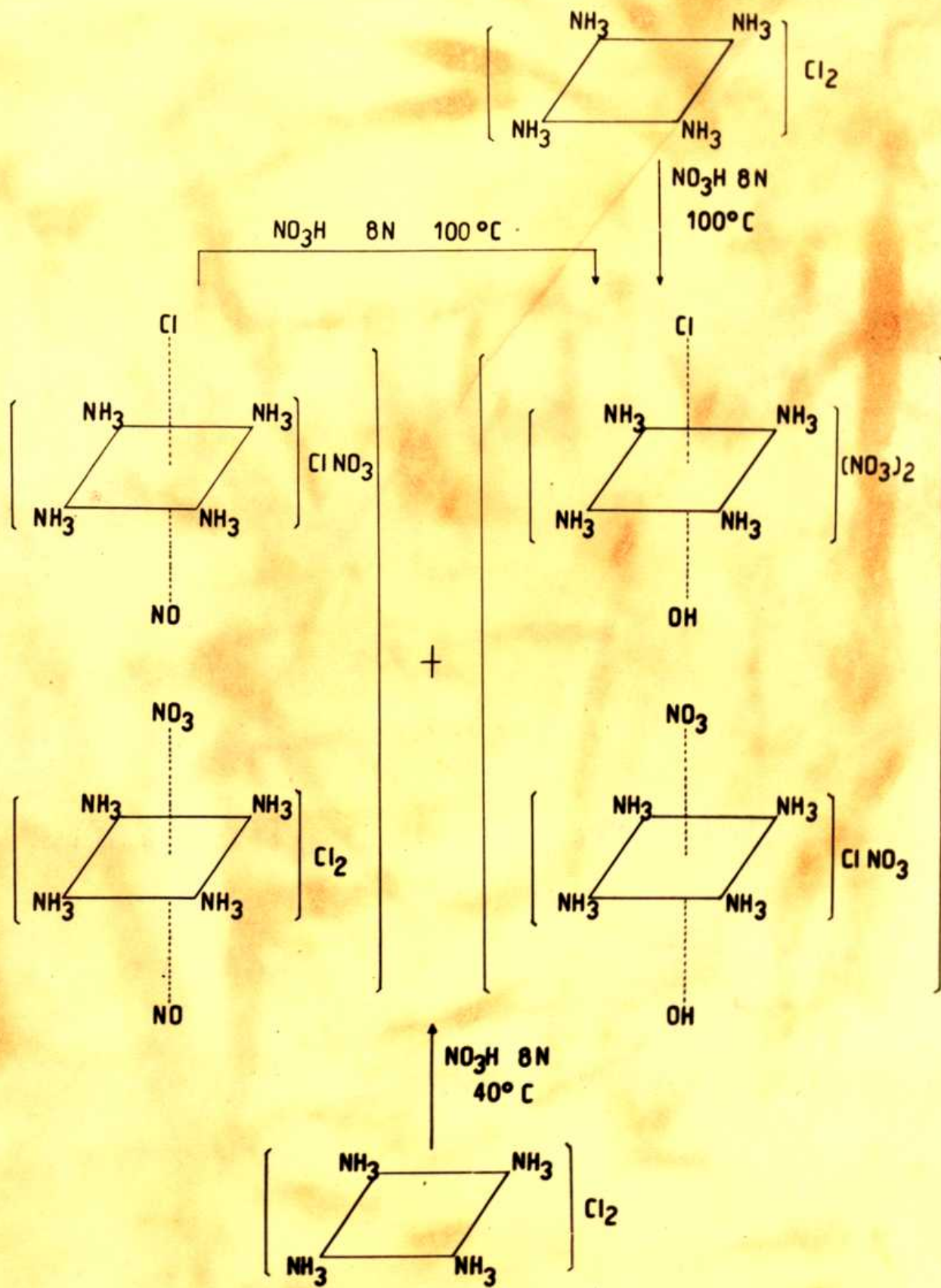


TABLE 3.

3. 7.	$[Pt(NH_3)_4] \cdot H_2O$	NH_3	NO^+	NH_3	$\nu_4 O-NO_2$	$\nu_3 NH_3-NO_2$	$\nu_1 O-NO_2$	$\nu_1 NO_2^-$	$\nu_2 O-NO_2$	$\nu_2 NH_3-NO_3$	$\nu_6 O-NO_2$	$\nu_4 NO_3^-$
3. 8.	$[Pt(NH_3)_4] \cdot H_2O$	3120F		1590M		1300F		1050d	1030M 975M 910F	857F 820M	770M	720M
3. 9.	$[Pt(NH_3)_4] \cdot H_2O$	3170F	1770F	1577M		1325F	1265F	1050d	1032M 975M 910M	829M 815M		720M
3. 10.	$[Pt(NH_3)_4] \cdot HNO_3$	3115F		1585F		1350F	1265F	1050d	935M 902M	832M	780M	722M
3. 11.	$[Pt(NH_3)_4] \cdot HNO_3$	3170F		1585F		1340F	1255F	1050d	977M 935M 910M	820F	785d 768F	730d 715M
3. 12.	$[Pt(NH_3)_4] \cdot HNO_3$	3170F	1740M	1575F		1400F	1230F		1045M 942F	825F	781d	
3. 13.	$[Pt(NH_3)_4] \cdot HNO_3$	3130F	1725M	1590M		1410F			1045M 940M 921M	835M 827M		
3. 14.	$[Pt(NH_3)_4] \cdot H_2O$	3220F		1590M		1340M				895M		
3. 15.	$[Pt(NH_3)_4] \cdot H_2O$	3120F				1325F				845M		
3. 16.	$[Pt(NH_3)_4] \cdot HNO_3$	3090F				1410F						

El líquido sobrenadante se separó a través de un filtro büchner y el precipitado fué lavado por decantación con tres porciones de 50 ml. de la mezcla de alcohol y acetona y trasvasado luego al filtro con ayuda de la misma mezcla. Por último se lo lavó con acetona, luego con éter y se dejó secar al aire.

Se obtuvieron aproximadamente 2,7 gr. de nitrato de tetramin platino (II).

Análisis :

Calculado para $\text{PtN}_6\text{O}_7\text{H}_{14}$	N_2 :	20.7 %
Encontrado	N_2 :	21.2 %

Ataque nítrico del nitrato de tetramin platino (II) :

A 1 gr. de nitrato de tetramin platino (II) se le agregaron 15 ml. de ácido nítrico concentrado (d : 1.42 g/ml.). La muestra mantenida a ca. 40°C se disolvió parcialmente dando origen a un precipitado azul intenso y a una solución sobrenadante de color verde azulado. Una vez enfriado en baño de hielo y sal, el producto azul fué lavado por centrifugación con ácido nítrico concentrado, acetona y por último con una mezcla de acetona y éter. Finalmente se lo secó en un desecador con Cl_2Ca .

Análisis :

Calculado para $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{NO}](\text{NO}_3)_2$	N_2 :	23.4 %
Calculado para $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{OH}](\text{NO}_3)_2$	N_2 :	21.0 %
Encontrado (muestra 1)	N_2 :	21.5 %
Encontrado (muestra 2)	N_2 :	21.7 %
Encontrado (muestra 3)	N_2 :	21.4 %

Al efectuar el ataque nítrico a la temperatura del baño maría, el sistema pasó por la etapa recién descrita, pero al poco tiempo el

precipitado azul se descompuso dando lugar a un sólido blanco amarillento.

Por otra parte, al calentar el compuesto azul con agua, precipitó un compuesto de características similares.

Análisis :

Calculado para $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{OH}](\text{NO}_3)_2$	N_2 :	21.0 %
Encontrado	N_2 :	20.6 %

Cloruro de tetramin platino (II) monohidratado :

Se preparó según la técnica de Keller (21) a partir de ácido hexacloroplatínico obtenido por acción de agua regia sobre platino metálico.

Análisis :

Calculado para $\text{PtN}_4\text{Cl}_2\text{OH}_{14}$	N_2 :	15.9 %	Pt :	55.4 %
Encontrado	N_2 :	15.8 %	Pt :	55.2 %

Ataque nítrico del cloruro de tetramin platino (II) :

A 1.3 gr. de cloruro de tetramin platino se le agregaron 30 ml. de ácido nítrico 8 N. La suspensión amarillo parduzca formada inicialmente, al ser calentada a ca. 40°C dió origen a un compuesto de color verde intenso. Enfriando rápidamente (ca. -10°C), sedimentó un sólido del mismo color que fué separado por decantación, siendo posteriormente lavado con ácido nítrico 8 N y secado al vacío. Aumentando el tiempo de calentamiento, el producto verde intensificó su color transformándose en azul. Este producto, así como el anterior, se disolvieron en agua para dar reacción positiva de cloruros. En forma paralela se efectuó el ataque del cloruro de tetramin platino a la temperatura del baño maría. En un primer instante la solución se comportó como se describió anteriormente pero en esta oportunidad la

suspensión coloreada desprendió abundantes vapores de dióxido de nitrógeno quedando un insoluble de color blanco amarillento que fué separado por decantación, lavado con ácido nítrico 8 N y llevado a sequedad en baño maría. Este compuesto, al ser disuelto en agua presentó reacción debilmente positiva de ión cloruro que se intensificó por calentamiento.

Por el agregado de tetracloro platinato (II) de potasio, la solución caliente del compuesto blanco amarillento precipitó $\text{Cl}_4\text{Pt}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ mientras que los líquidos, separados de este último precipitado por filtración, presentaron reacción positiva de ión nitrato con difenilamina.

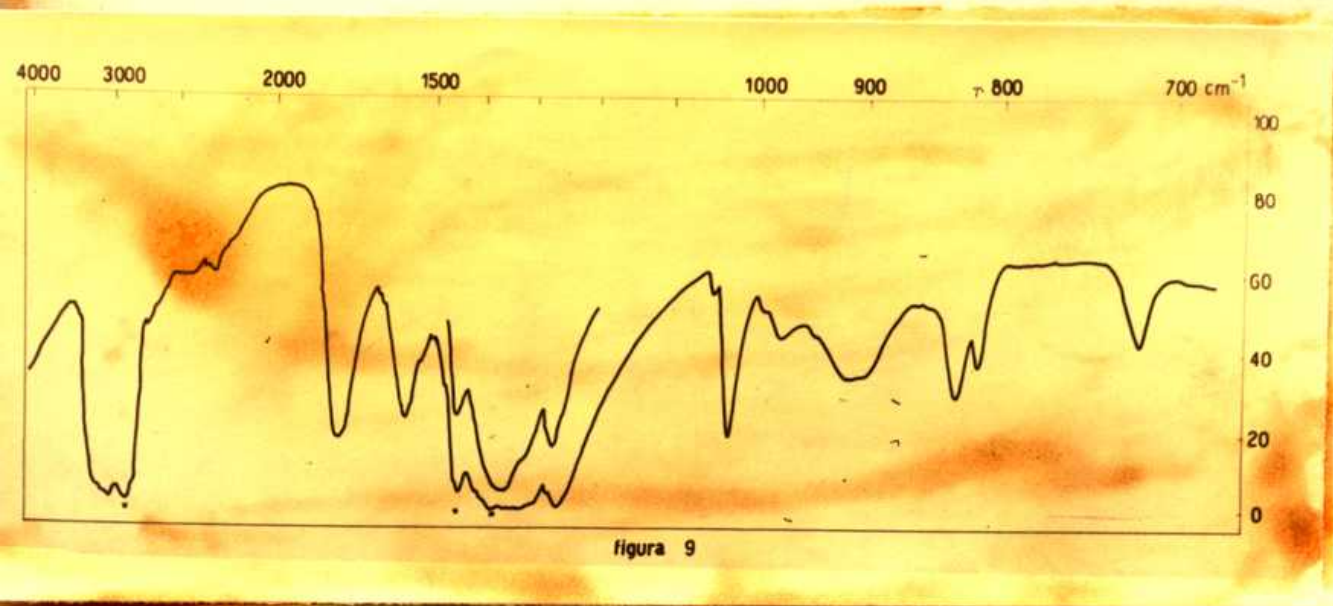
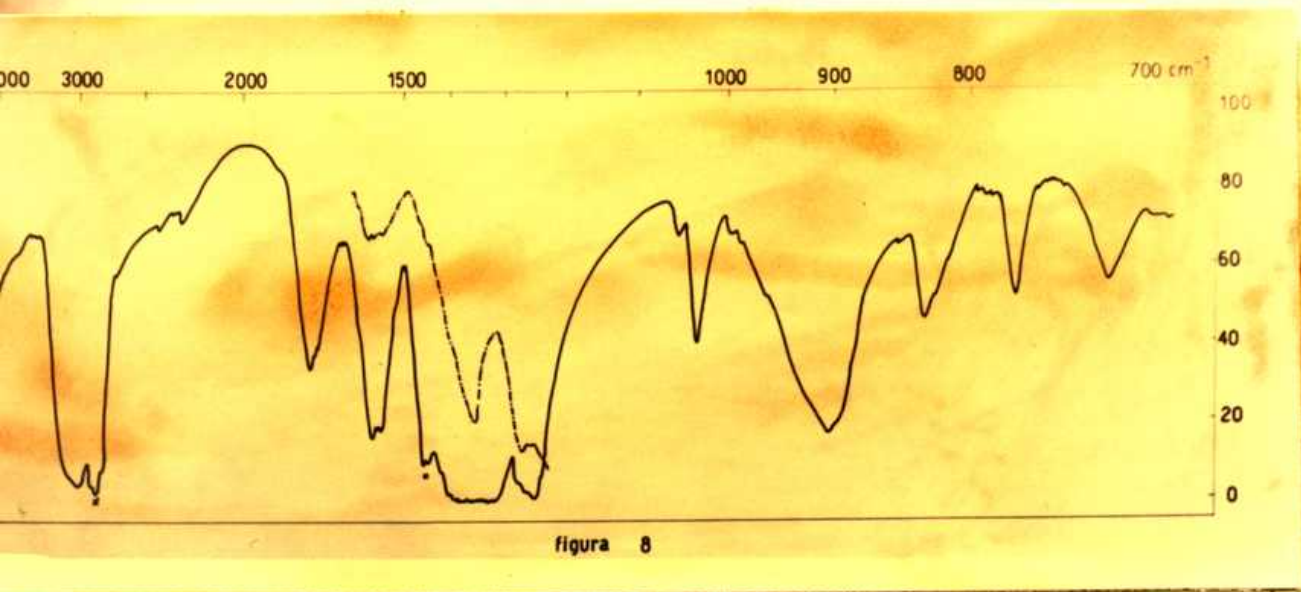
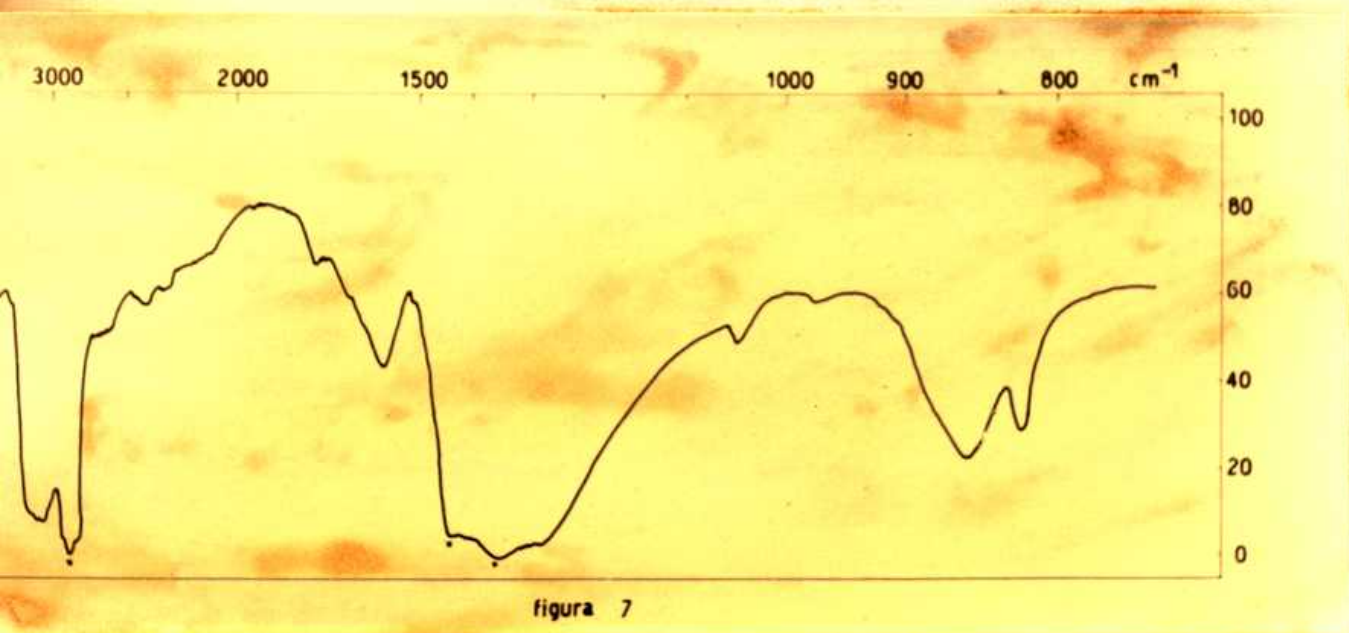
Análisis :

Calculado para $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	N_2 :	15.9 %
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}(\text{NO})] \text{Cl NO}_3$		19.7 %
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}(\text{OH})] (\text{NO}_3)_2$		19.1 %
Encontrado : producto verde		16.6 %
Encontrado : producto azul		19.5 %
Encontrado : producto blanco amarillento		
(muestra 1)		19.1 %
(muestra 2)		19.2 %
(muestra 3)		19.4 %

Métodos de análisis :

Nitrógeno : se lo determinó según la técnica ya descrita en la página 16.

Platino : los productos que no contenían el grupo nitrato en su composición fueron calcinados, obteniéndose platino metálico, ya que, en general aquellos compuestos que lo contenían resultaron explosivos. La reducción con ácido fórmico de los complejos amoniacales presentó inconvenientes de orden práctico que llevaron a resultados poco congruentes.



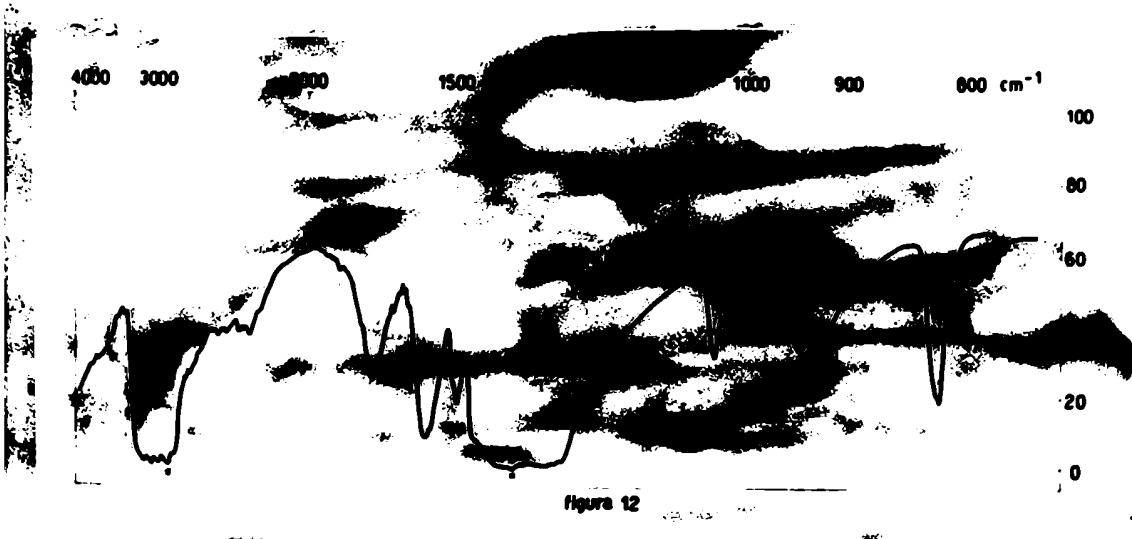
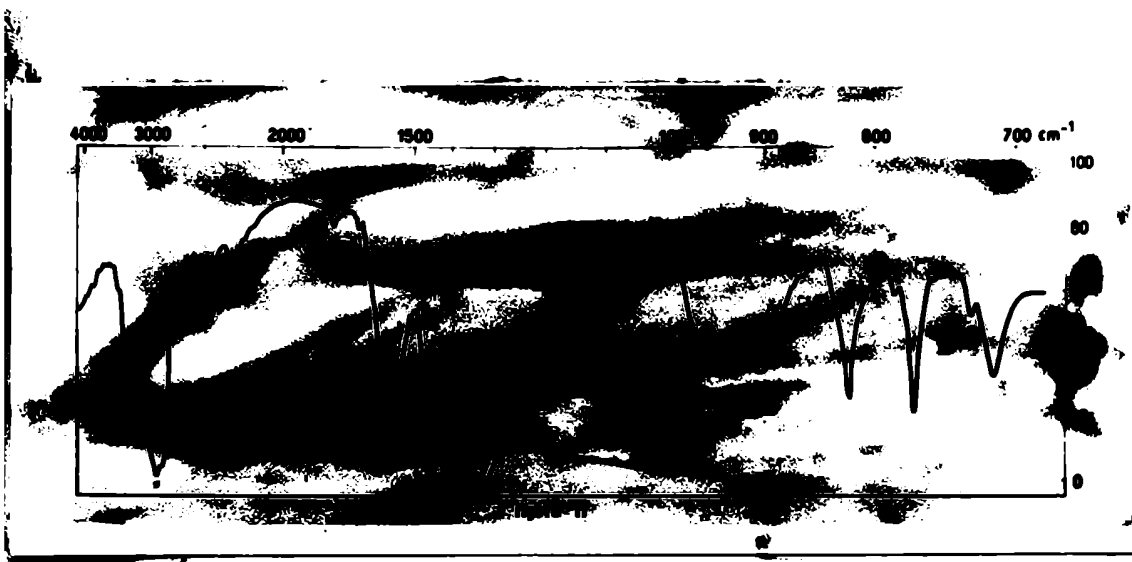
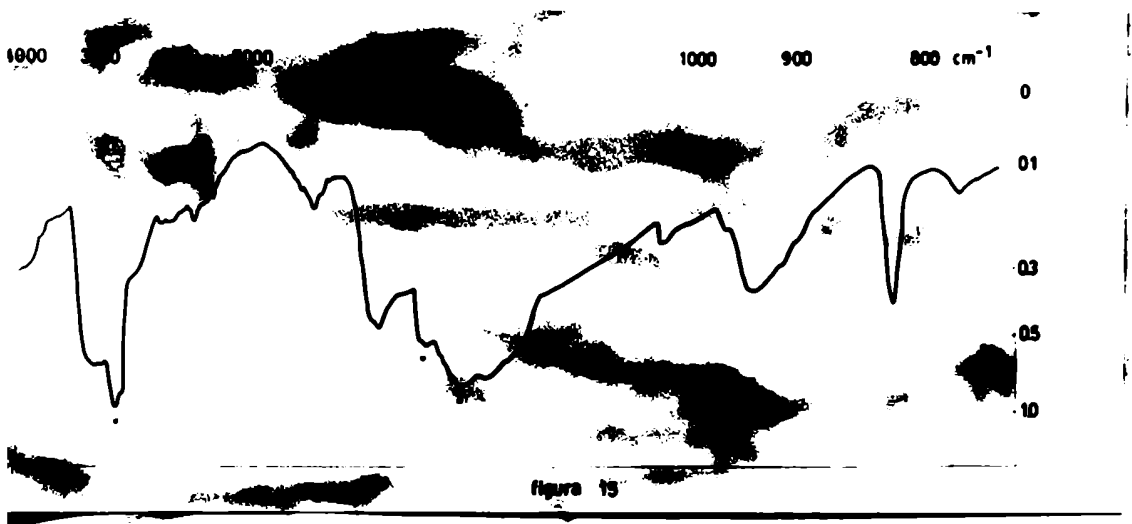
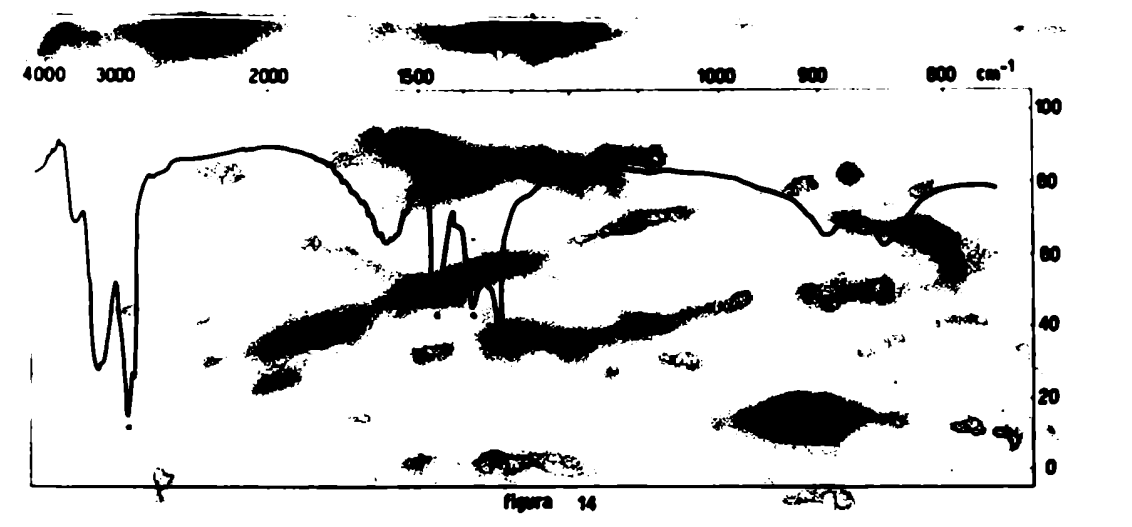
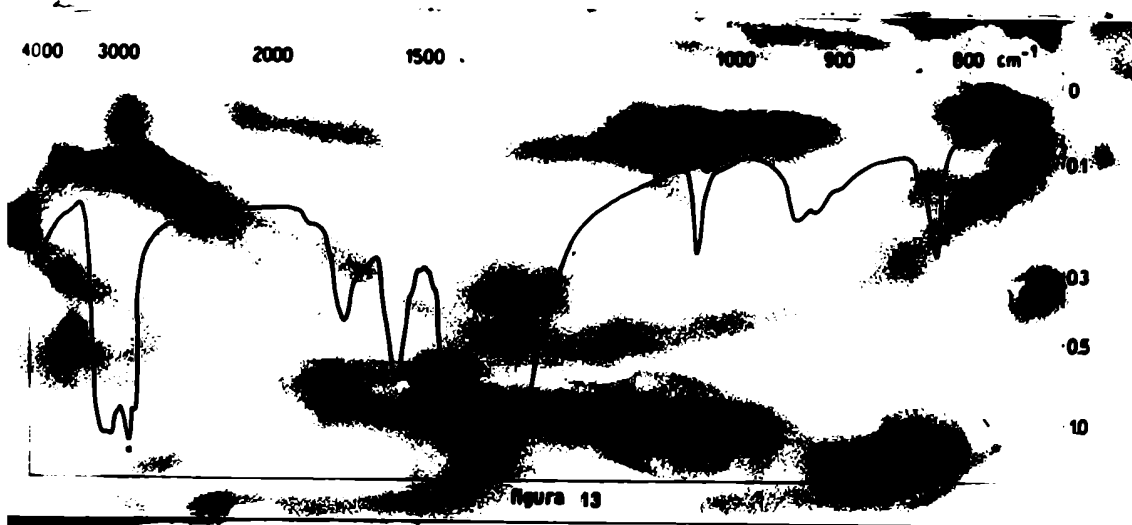
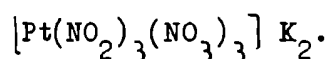


figure 12



B) Acción del ácido nítrico concentrado sobre el ión tetranitro
platinato (II) :

Cernjaev y Henning (22) estudiaron la acción del ácido nítrico concentrado sobre el tetranitro platinato (II) de potasio. Según estos autores, se produce una solución azul que se torna verde por calentamiento, desprendiéndose abundantes vapores de dióxido de nitrógeno y precipitando luego un sólido amarillo cristalino de fórmula



Esta reacción fué estudiada posteriormente por Griffith, Lewis y Wilkinson (9) quienes atribuyen la intensa coloración azul de la solución, al comienzo de la reacción, a la presencia de un compuesto nitrosilo. Los intentos de cristalizar dicho compuesto resultaron infructuosos en todos los casos.

Por evaporación a baño maría de la solución azul obtuvieron un sólido amarillo de fórmula $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_3)\text{NO}] \text{K}_2$.

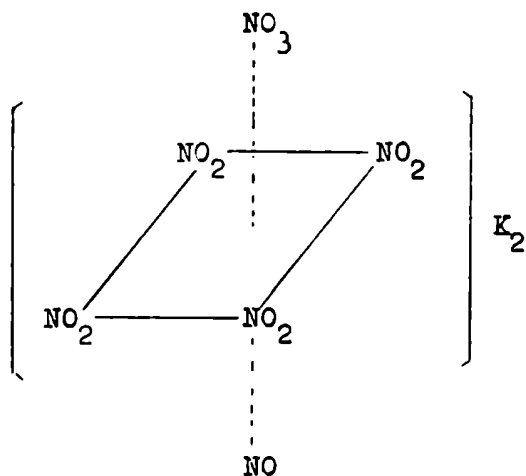
Tanto la solución intensamente coloreada como el sólido amarillo presentaron en sus respectivos espectros infrarrojos, según los autores citados, bandas de absorción en la zona de 1750 cm^{-1} atribuibles a la frecuencia del estiramiento N-O del grupo nitrosonio coordinado.

Al repetir esta reacción se comprobó la formación de la solución azul a una temperatura por debajo de los 50°C . Por calentamiento posterior se produjo un intenso desprendimiento de dióxido de nitrógeno dando origen a una solución amarilla, que se llevó a sequedad obteniéndose un residuo amarillo naranja de composición variable.

Por otra parte, al evaporar la solución azul al vacío (10^{-3} mm de Hg), se obtuvo un sólido de color azul violáceo muy inestable en presencia de vestigios de humedad, y del cual no se pudieron obtener análisis químicos reproducibles. El espectro infrarrojo (figura 17 y tabla 4) de este compuesto presentó bandas de absorción características de los grupos O-NO₂, NO₂ y NO⁺ coordinados en adición a las bandas correspondientes al grupo H₂O. Aparecen también, en algunos espectros,

las de absorción atribuibles al ión nitrato libre, debido posible-
se a la hidrólisis del producto formado.

La figura 16 se muestra el espectro infrarrojo del tetranitro -
sulfato (II) de potasio monohidratado a efectos de comparación.
Se puede suponer, por comparación con el compuesto intensamente co-
lorado obtenido como intermediario en la reacción de oxidación del
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, que el compuesto azul es un complejo nitrosilo de
sulfato (II), seis coordinado,



Se puede suponer por un mecanismo similar al descrito en esa oportunidad.
La gran estabilidad del nitrato nitrosilo derivado del ión platino
comparada con la correspondiente al ión tetranitro -
sulfato (II), se puede explicar por la mayor carga positiva sobre
el ión central en el primer caso. Como se dijo anteriormente, la me-
jor teoría electrostática de la unión coordinada provee la posibili-
dad de la formación de complejos 6 coordinados de simetría tetra-
edrica con dos uniones parcialmente iónicas. En este caso la unión
entre los grupos $\text{O}-\text{NO}_2$ y NO^+ con el ión central tendrán un mayor
carácter iónico que la unión $\text{Pt} - \text{NO}_2$. La posibilidad de formar
complejos adicionales de mayor carácter iónico se verá logicamente
favorecida por una mayor carga formal positiva sobre el ión central.
El residuo amarillo obtenido por calentamiento hasta sequedad de la
solución azul presentó análisis químicos variables, resultando in-

osible llegar a una conclusión definitiva por cuanto los porcentajes teóricos de nitrógeno y platino para diversas fórmulas propuestas, resultaron ser muy similares.

El espectro infrarrojo de dicho compuesto (figura 18 y tabla 4) presentó bandas de absorción características de los diversos modos de vibración de los grupos O-NO₂ y NO₂ coordinados en adición a los correspondientes al ión nitrato libre y al grupo H₂O.

Por otra parte, muestras tratadas exhaustivamente con ácido nítrico dieron lugar a la formación de un producto color ocre rojizo de naturaleza higroscópica que, por su espectro infrarrojo (figura 19 y tabla 4) y los resultados de los análisis químicos, se puede formular como $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2] \text{K}_2$.

El exceso de ácido nítrico provocaría un desplazamiento del equilibrio nitrito \rightarrow nitrato en el ión complejo, a la vez que provocaría la descomposición del ácido nitroso formado.

El mismo producto fue obtenido llevando a sequedad una solución de óxido de platino en ácido nítrico concentrado a la cual se le había adicionado la cantidad estequiométrica de nitrato de potasio.

Parte experimental

Hexanitro platinato (II) de potasio monohidratado :

Se lo preparó según la técnica de Veres (23) agregando una solución concentrada de nitrito de potasio a una de tetracloroplatinato (II) de potasio previamente calentada a ca. 80°C. La solución resultante fue enfriada en baño de hielo, cristalizando pequeñas agujas de hexanitroplatinato (II) de potasio monohidratado de color amarillo pálido. El producto obtenido fue recristalizado y luego secado en estufa a 105°C durante 2 horas.

Análisis :

Calculado para $\text{PtN}_6\text{O}_{12}\text{K}_2\text{H}_2$	N ₂ :	11.8 %
Obtenido		11.6 %

taque nítrico del tetranitroplatino (II) de potasio :

A 1 gr. de tetranitroplatino (II) de potasio se le agregaron proxímadamente 20 ml. de ácido nítrico 8 N. El sólido se disolvió totalmente al ser calentado entre 40° y 50°C, para dar una solución azul que al ser evaporada al vacío dejó un sólido azul violáceo como residuo, muy poco estable en presencia de vestigios de humedad.

ánalisis :

Calculado para	$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_3)\text{NO}]\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Pt :	33.3 %	N ₂ :	14.3 %
Obtenido			35.0 %		13.4 %

Muestras de 1 gr. aproximadamente de tetranitroplatino (II) de potasio, disueltas en ca. 20 ml. de ácido nítrico 8 N, fueron calentadas y llevadas a sequedad. El sólido amarillo naranja obtenido fué secado en estufa a 105°C durante 2 horas en todos los casos.

ánalisis:

Calculado para	$[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Pt :	30.3 %	N ₂ :	12.9 %
	$[\text{Pt}(\text{NO}_3)_3(\text{NO}_2)_3]\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		30.8 %		13.3 %
Obtenido					
	(muestra 1)		26.7 %		13.1 %
	(muestra 2)		30.9 %		12.2 %
	(muestra 3)		29.2 %		12.3 %

1.5 gr. de tetranitroplatino (II) de potasio se le agregó 60 ml. de ácido nítrico 8 N; la solución, al ser calentada, pasó por las etapas descritas anteriormente, pero al ser concentrada dejó un residuo pastoso color rojizo que tardó varias horas en secar. El sólido ocre así obtenido resultó ser muy higroscópico.

ánalisis :

Calculado para	$[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2]\text{K}_2$	Pt :	35.1 %	N ₂ :	10.1 %
Obtenido			34.5 %		10.2 %

Dióxido de platino hidratado :

Fué obtenido según la técnica de Wöhler (24), calentando durante 2 horas 20 ml. de solución de ácido hexacloroplatínico, al 5 % de platino, con HONa 2 N. La solución fría fué volcada sobre 100 ml. de ácido acético al 1 % precipitando dióxido de platino hidratado que se lavó por centrifugación con agua caliente. El producto así formado se disolvió por calentamiento prolongado con ácido nítrico concentrado (1:1.42 g/ml.), dando una solución rojiza a la que se le adicionó la cantidad estequiométrica de nitrato de potasio. Se secó a baño maría luego en estufa a 110°C durante 6 horas.

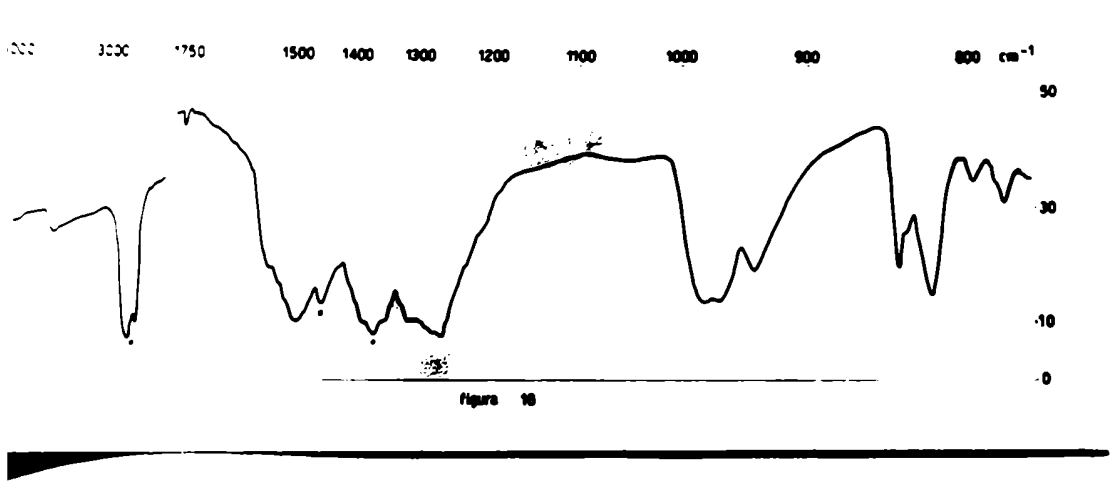
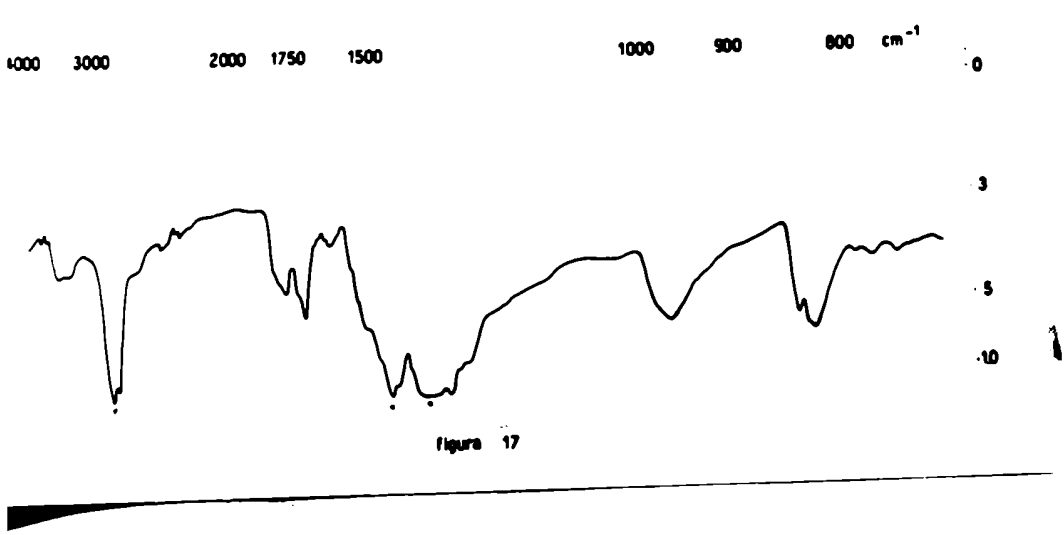
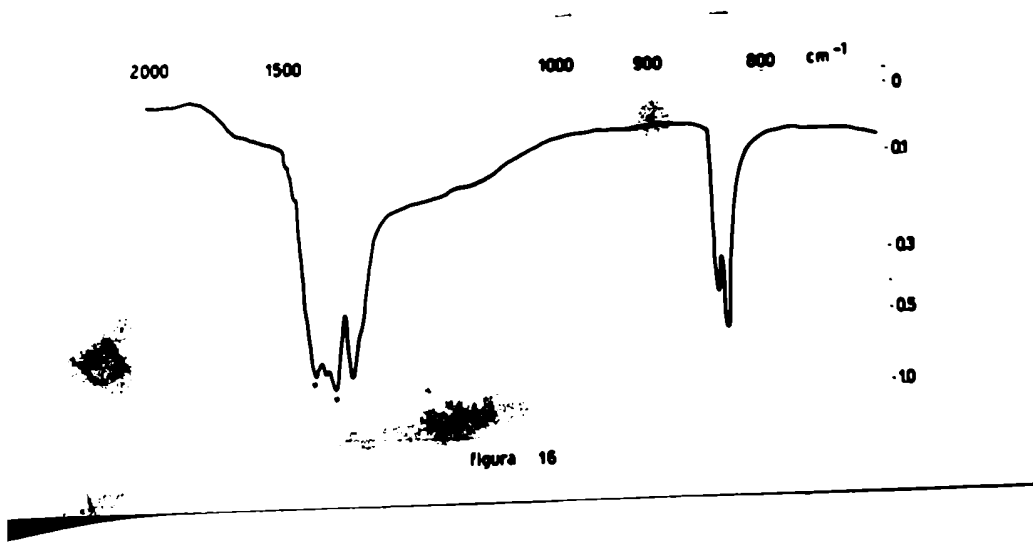
Métodos de análisis :

Nitrógeno:

Se lo determinó según la técnica ya descripta en la página 16.

Platino :

Las muestras fueron destruidas llevando a sequedad con ácido clorhídrico. Luego se efectuó la reducción con ácido fórmico; el platino obtenido fué filtrado, calcinado y pesado al estado de platino metálico (15).



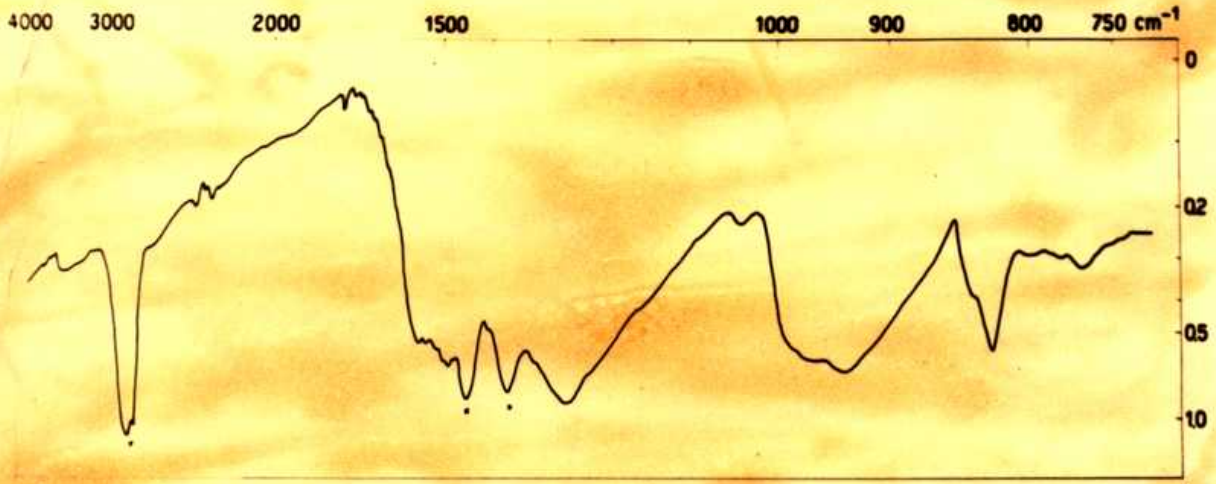


figura 19

TABLA 4

	$[Pt(NO_2)_4]K_2 \cdot H_2O$ fig. 16.	+ NO_3H prod. azul viol. fig. 17.	+ NO_3H prod. amar. mar. fig. 18.	+ NO_3H prod. rojizo fig. 19
		3450d	3570d	3450d
		1785m 1725m		
$-NO_2$		1525m	1515f	1565f 1490f
	1410f	1450f	1390f	
NO_3^-	1350f	1320f	1350f 1315f	1315m
$-NO_2$		1280m	1270f	1255f
NO_3^-				1042d
$-NO_2$		970m	985f 967f 940m	970f 938f
	842i 835f	840m	840m	840d
NO_3^-		830m	820f	825f
$-NO_2$		785d 766d	796d 780d	770d

CAPITULO 3.

Acción del cloruro de nitrosilo sobre complejos 4 coordinados de paladio (II) y platino (II) :

El cloruro de nitrosilo ha sido utilizado recientemente por Griffith, Lewis y Wilkinson, como portador del grupo NO^+ en la síntesis de complejos nitrosilos de platino (II).

Así por ejemplo el cloruro de tetraminplatino reacciona con una solución de cloruro de nitrosilo en cloroformo para dar el compuesto de fórmula $[\text{PtNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$, aparentemente 6 coordinado, idéntico al obtenido por acción del óxido nítrico sobre $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ en medio clorhídrico.

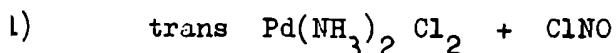
Sin embargo, estos autores no estudiaron la influencia que los grupos ligantes de los compuestos originales ejercen sobre la estabilidad de los complejos nitrosilos formados.

En el capítulo se estudia la acción del cloruro de nitrosilo sobre complejos planares de paladio (II) y platino (II) y los factores que determinan la estabilidad de los productos de reacción.

Acción del cloruro de nitrosilo sobre complejos de paladio (II) :

Si bien es de esperar una cierta analogía entre el comportamiento de los compuestos de paladio (II) y platino (II) frente al cloruro de nitrosilo, la tendencia a formar compuestos nitrosilos resultó ser mucho menor en el caso del primero. Este comportamiento puede ser debido fundamentalmente a la marcada labilidad que presentan los complejos de paladio (II) frente a reacciones de sustitución y oxidación comparado con los de platino (II).

Para ello se estudiaron las siguientes reacciones utilizándose como solvente para el cloruro de nitrosilo, cloroformo, tetracloruro de carbono.



El trans diclorodiaminpaladio (II) reacciona con cloruro de nitrosilo

disuelto en cloroformo para dar un compuesto de color negro brillante, insoluble en solventes orgánicos y en agua. El espectro infrarrojo del mismo (fig. 20) presentó únicamente las bandas de absorción características del grupo NH_3 coordinado, no habiendo indicios de la formación de un complejo nitrosilo. Por otra parte, los análisis químicos del producto formado concordaron con la formulación $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_3$.

Drew et alia (25) describieron la formación de un compuesto de fórmula y propiedades idénticas al anterior al tratar una suspensión de trans diclorodiamin paladio (II) en cloroformo con cloro gaseoso. Según estos autores, el compuesto negro es un complejo binuclear conteniendo paladio en sus estados de oxidación +2 y +4, involucrando puentes de cloro entre los mismos (estructura I)

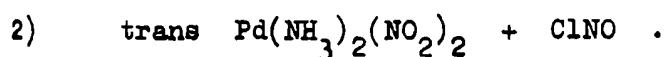
El intenso color estaría asociado con la presencia de dos iones contrales con número de oxidación diferentes, lo que provocaría la consiguiente transferencia electrónica interna.

Desafortunadamente, debido a la insolubilidad que presenta este compuesto, resulta imposible efectuar mediciones fisicoquímicas que conducirían a esclarecer su estructura.

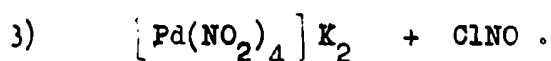
Sin embargo, la fórmula propuesta por Drew et alia supone dos hechos poco probables; el reordenamiento de los dos grupos amino a una posición cis, y la existencia del número de coordinación 6 para complejos de paladio (II) en un compuesto altamente covalente.

Una estructura más probable, concordante con el comportamiento que presentan los complejos de paladio, sería la representada en la figura 2. Esta estructura involucra cadenas de complejos de paladio (II) y (IV) alternativamente, siendo la unión entre ambos del tipo parcialmente iónico, a través de átomos de cloro. Una estructura de este tipo fué propuesta por Brosset (26) en base a estudios roontgenográficos, para el compuesto cristalino intensamente coloreado de fórmula $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2 \text{Br}_3$, formalmente análogo al producto negro anteriormente descrito.

El tratamiento prolongado, del compuesto $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_3$, con agua caliente regenera el producto amarillo original $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2$.

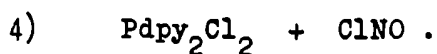


En este caso el producto final, de color negro brillante, resultó ser idéntico al obtenido por acción del cloruro de nitrosilo sobre el trans diclorodiamin paladio (II). El espectro infrarrojo del mismo (línea punteada fig. 21), comparada con el de la sustancia original (línea llena fig. 21), evidenció la presencia de vestigios del grupo NO_2^- coordinado. Este resultado implicaría la formación previa de diclorodiamin paladio por sustitución de los grupos NO_2 por iones cloruro en un medio oxidante con alta concentración de dicho ión.



El producto obtenido, de color ocre, no presentó bandas de absorción en su espectro infrarrojo. Este hecho y el resultado del análisis químico nos llevó a la formulación del compuesto ocre como $[\text{PdCl}_4] \text{K}_2$. Al comienzo de la reacción hubo indicios de la formación de un compuesto de color rojizo, probablemente un clorocompuesto de paladio (IV) inestable.

El comportamiento del tetranitropaladato (II) de potasio frente al ClNO difiere notablemente de su análogo de platino (II), que forma el complejo nitrosilo de fórmula $[\text{PtNO}(\text{NO}_2)_4 \text{Cl}] \text{K}_2$



Este fué el único caso en que la reacción pudo efectuarse en un medio homogéneo dada la apreciable solubilidad que presenta el diclorodipiridin paladio (II) en cloroformo. El producto final, de color rojo anaranjado, insoluble en dicho solvente, presentó un espectro infrarrojo similar al del compuesto original.

Por otra parte, Drew et alia (25) obtuvieron un compuesto de propiedades idénticas al de la sustancia recién descrita, al hacer burbujear cloro a través de una solución clorofórmica de diclorodipiridin paladio ((I), que formularon como Pdpy_2Cl_4 .

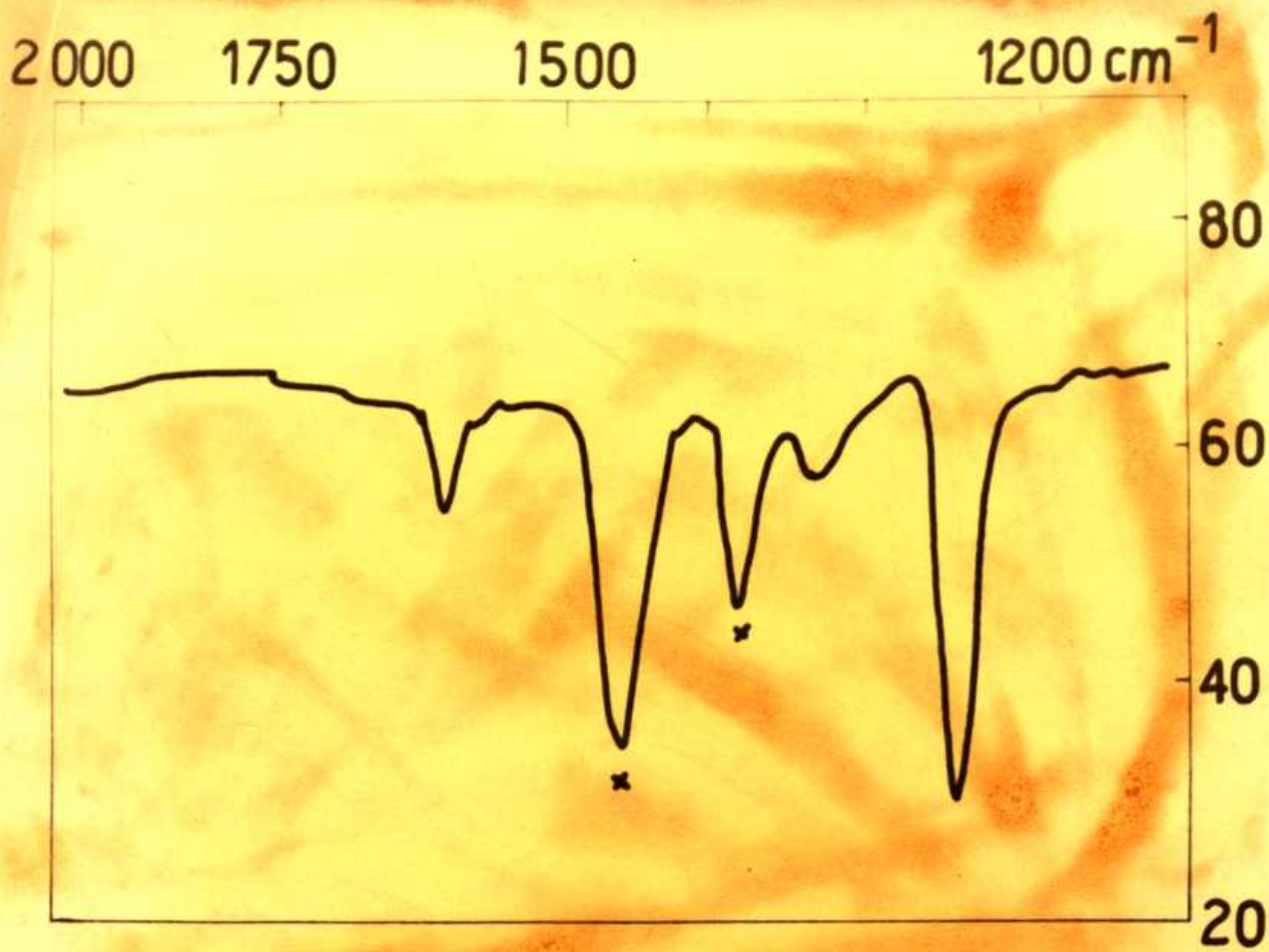
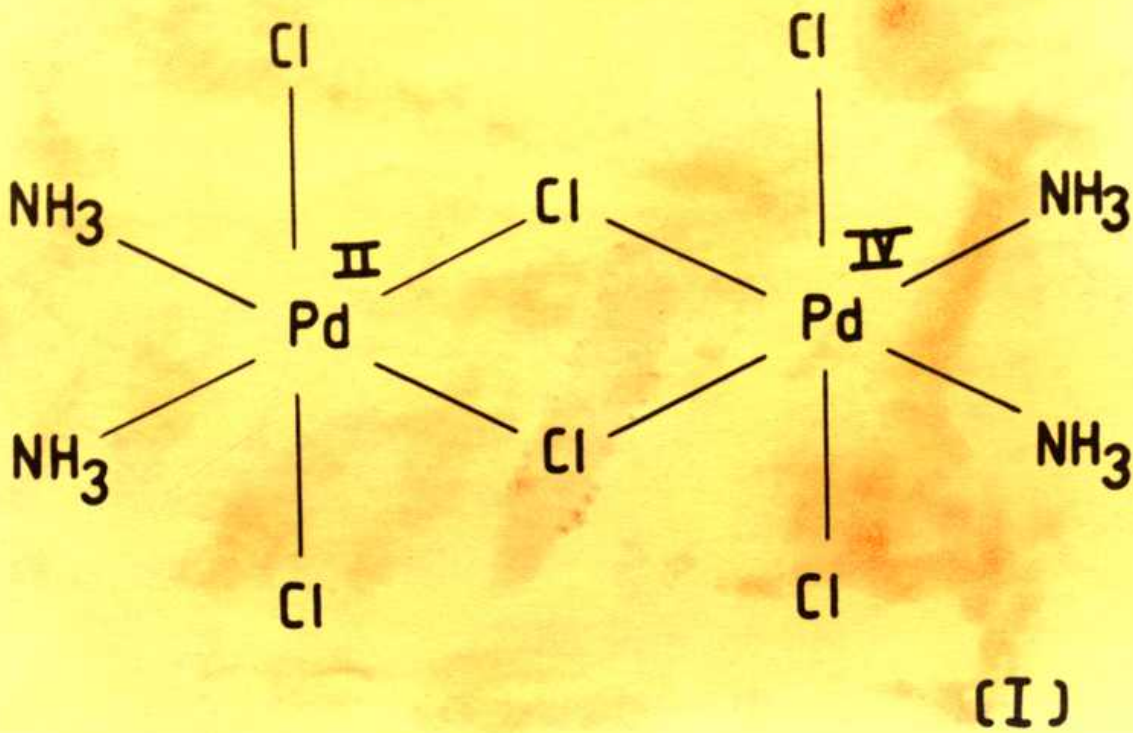


figura 20



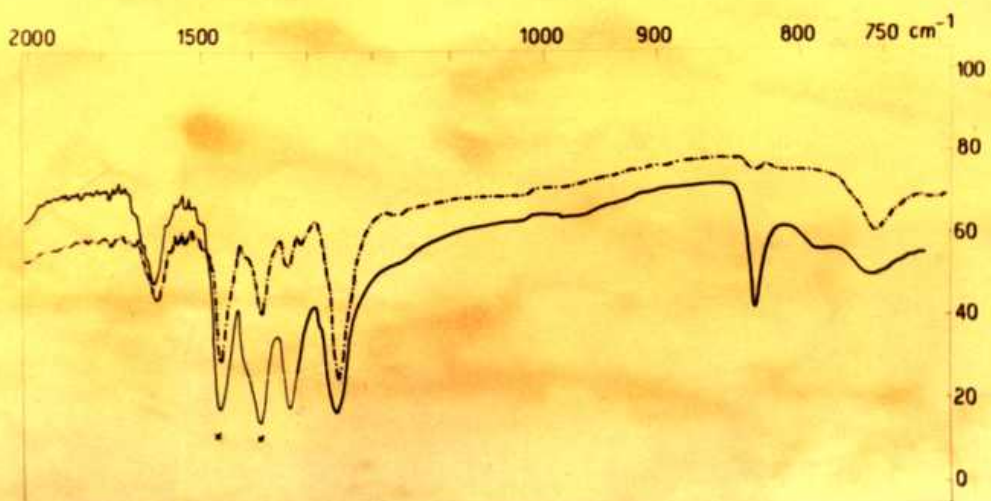
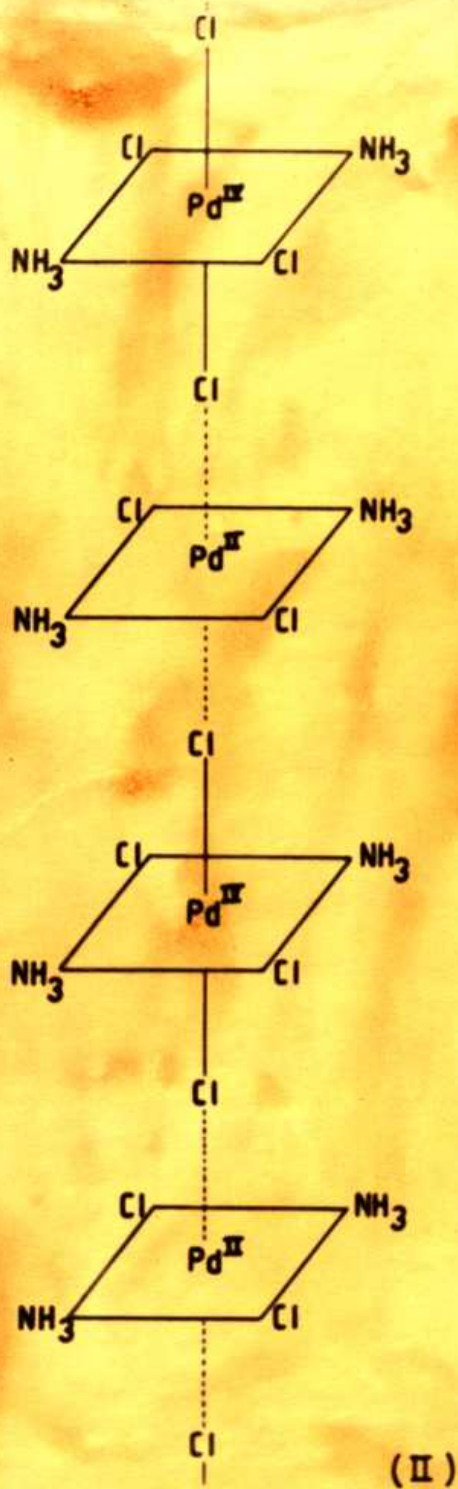
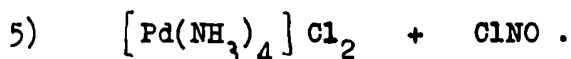


figura 21

El análisis químico del producto rojo anaranjado confirmó la identidad de ambos compuestos.



El producto de reacción de color marrón rojizo, presentó en su espectro infrarrojo (fig. 23) la banda de absorción característica del grupo NO^+ coordinado, de intensidad mediana en la zona de ca. 1750 cm^{-1} , en adición a las bandas características del grupo NH_3 coordinado.

En la fig. 22 se muestra el espectro infrarrojo del cloruro de tetramin paladio a efectos de comparación.

El compuesto marrón rojizo se descompone, al ser tratado con agua, con desprendimiento de gases, precipitando diclorodiamin paladio (II). En solución queda el ión $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ identificable por la formación de las "plato" sales características de color rosa $PdCl_4[Pd(NH_3)_4]$ y $PtCl_4[Pd(NH_3)_4]$.

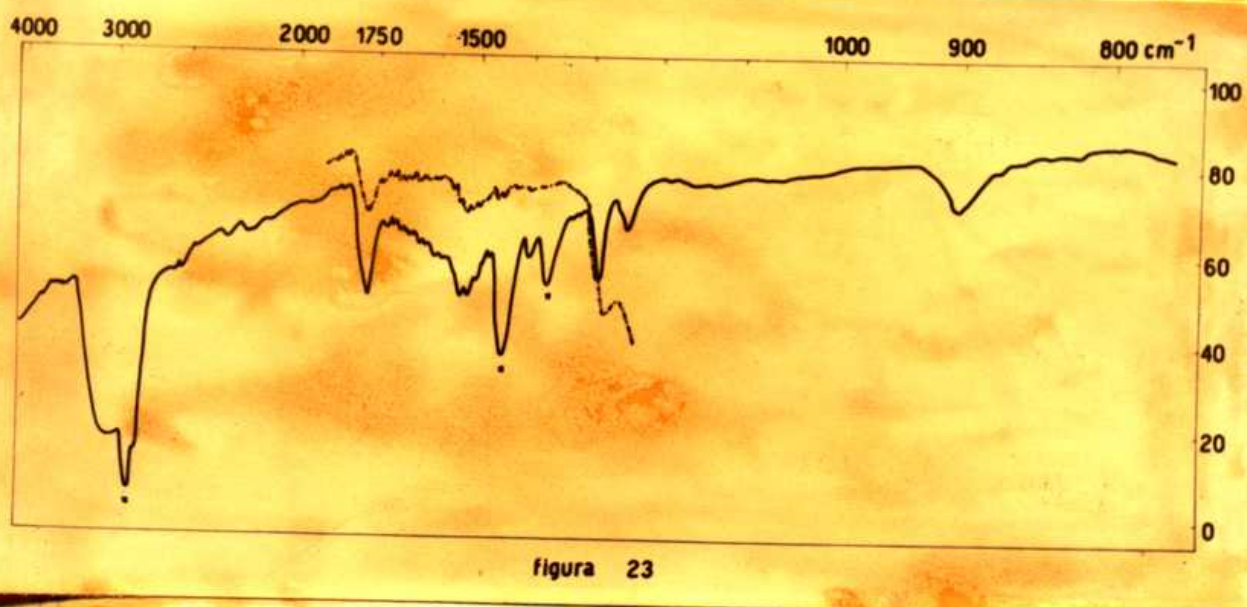
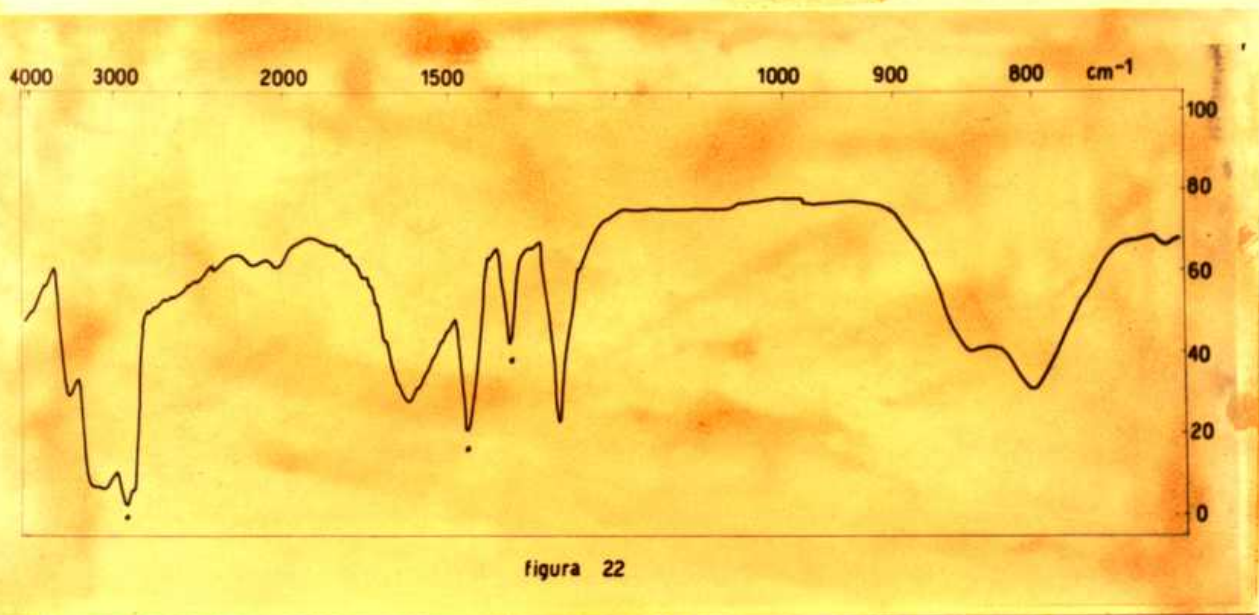
La formación del diclorodiamin paladio (II) indicaría la sustitución parcial de grupos NH_3 por iones cloruro, al mismo tiempo que se produce la adición del grupo NO^+ .

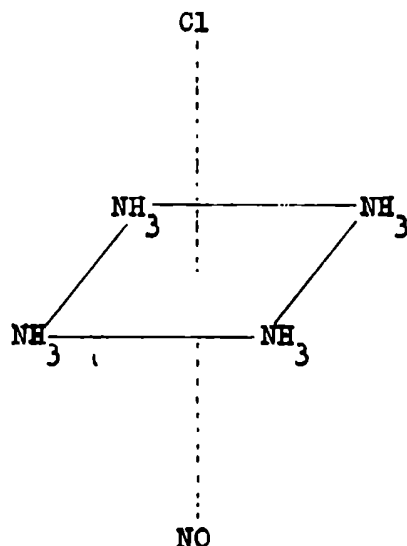
Los análisis químicos de diversas muestras del producto marrón rojizo resultaron intermedios entre los calculados para las fórmulas extremas $[Pd(NH_3)_4NOCl] Cl_2$ y $Pd(NH_3)_2Cl_3NO$.

La formación de un complejo nitrosilo de tipo nitrosonio deriva del ión $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$, relativamente estable, puede ser explicado por la mayor carga formal positiva que presenta dicho ión comparado con los iones anteriormente estudiados.

Esta mayor densidad de carga positiva favorecería la formación de complejos 6 coordinados, con las uniones perpendiculares al plano determinado por los cuatro grupos NH_3 , de carácter parcialmente iónico.

Por otra parte, la poca tendencia que posee el paladio (II) a la oxidación con formación de iones complejos catiónicos 6 coordinados (27) de Pt (IV) favorecería la reacción recientemente descrita.





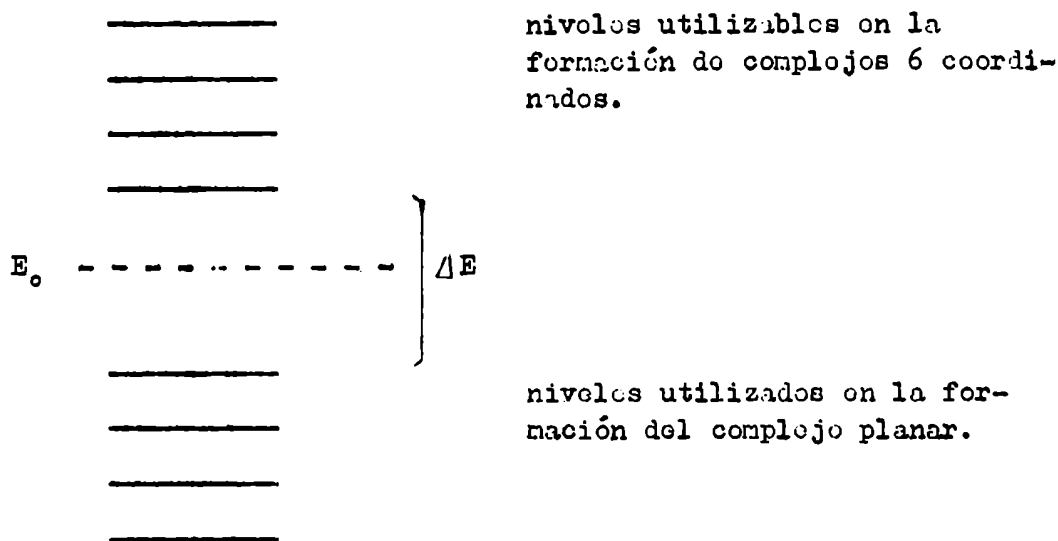
De las posiciones de las bandas de absorción debidas al estiramiento N-O en los nitrosilos análogos derivados de los iones $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (ca. 1670 cm^{-1} y 1780 cm^{-1}) se infiere una mayor inestabilidad del complejo de paladio (II) ya que el corrimiento hacia mayores números de onda está asociado con un aumento de la energía de unión N-O y por ende con una disminución en el orden de unión $\text{M} \leftarrow \text{NO}$.

Relación entre la frecuencia de estiramiento N-O y el orden de unión Pt - NO en complejos de platino (II) :

La posición de la banda de absorción debida al estiramiento N-O del grupo nitrosonio (NO^+) puede ser utilizada como medida relativa de la influencia de los ligantes presentes en el complejo planar 4 coordinado antes de la formación del complejo nitrosilo 6 coordinado, en el orden de la unión Pt - NO.

Si se hace un diagrama de energías para los orbitales de valencia del ión Pt^{++} , y se supone que los dos ligantes adicionales se ubican en orbitales de mayor energía no utilizados previamente en la formación del complejo planar 4 coordinado; resulta que la diferencia ΔE entre los niveles de energía ocupados y libres (ocupables por los dos li-

gantes adicionales) será función de la estabilización por coordinación del ión platino (II) en el complejo planar 4 coordinado.



De acuerdo a este esquema, y teniendo en cuenta la carga formal sobre el ión central, es de esperar que, cuando mayor sea ΔE , es decir, cuando más estable termodinámicamente sea el complejo 4 coordinado, menos será el orden de unión $M - NO$ y por ende, mayor la energía del estiramiento $N-O$, menos perturbado por coordinación.

En el caso de los complejos nitrosilos de platino (II) con igual carga formal; $[Pt(NO)(NH_3)_4Cl]Cl_2$ (fig. 24) y $[Pt(NO(en)_2Cl)Cl_2]$, las bandas debidas al estiramiento $N-O$ se encuentran en 1670 y 1750 cm^{-1}

(9) respectivamente. Este hecho está de acuerdo con el esquema anterior

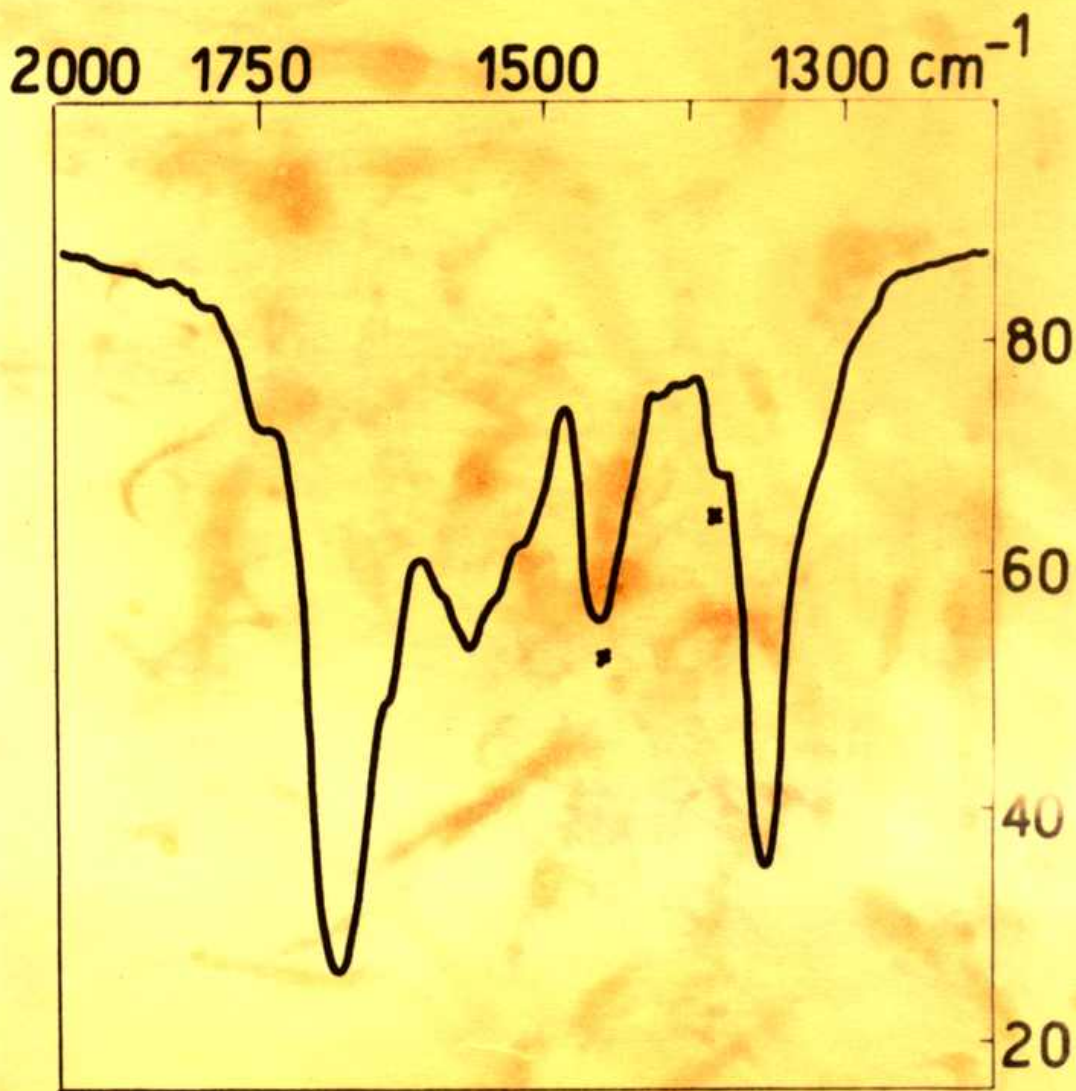


figura 24

ya que el grupo en (etilendiamina) es mucho más estabilizante que el grupo NH_3 , debido fundamentalmente a la formación de un anillo quelato de cinco miembros con el ión platino (II). Por otro lado, se comprueba que el complejo $[\text{Pt}(\text{NO})(\text{en})_2\text{Cl}] \text{Cl}_2$ es mucho más inestable que su análogo conteniendo el grupo NH_3 respecto a reacciones de descomposición (9).

Un efecto similar, aunque menos marcado, se observa en los complejos $[\text{Pt}(\text{NO})\text{Cl}_5] \text{K}_2$ y $[\text{Pt}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4\text{Cl}] \text{K}_2$, (1710 y 1720 cm^{-1} respectivamente) debido al mayor poder ligante del grupo NO_2^- de mayor tendencia a la formación de uniones con el ión platino (II) que el ión cloruro. La formación de uniones por recubrimiento de un orbital d del ión metálico no utilizado en la unión principal con un orbital p vacío del ligante, es un factor muy importante en la estabilización de los complejos de platino (II).

A efectos de investigar el comportamiento de isómeros geométricos de platino (II) en la formación de complejos nitrosilos 6 coordinados, se estudió la reacción entre el cloruro de nitrosilo y cis y trans dinitrodiamin platino (II). Los espectros infrarrojos de los productos obtenidos (fig. 26 y 27) presentaron bandas de absorción atribuibles al estiramiento N-O en el grupo nitrosonio coordinado en 1750 y 1695 cm^{-1} respectivamente. Esta apreciable diferencia puede ser adscripta a la mayor estabilidad termodinámica del complejo cis respecto de trans como ya se ha verificado polarográficamente (28).

Cloruro de nitrosilo :

fué obtenido por acción de NO_2Na sobre ácido clorhídrico concentrado (d : 1.18 g/ml.) y luego destilado según la técnica de Morton J.R. y Wilcox H.W. (29).

Acción del ClNO sobre los complejos 4 coordinados:

El ClNO fué destilado a través de P_2O_5 en corriente de nitrógeno seco, burbujeando a través de suspensiones clorofórmicas de las muestras que fueron protegidas de la humedad ambiente por una columna

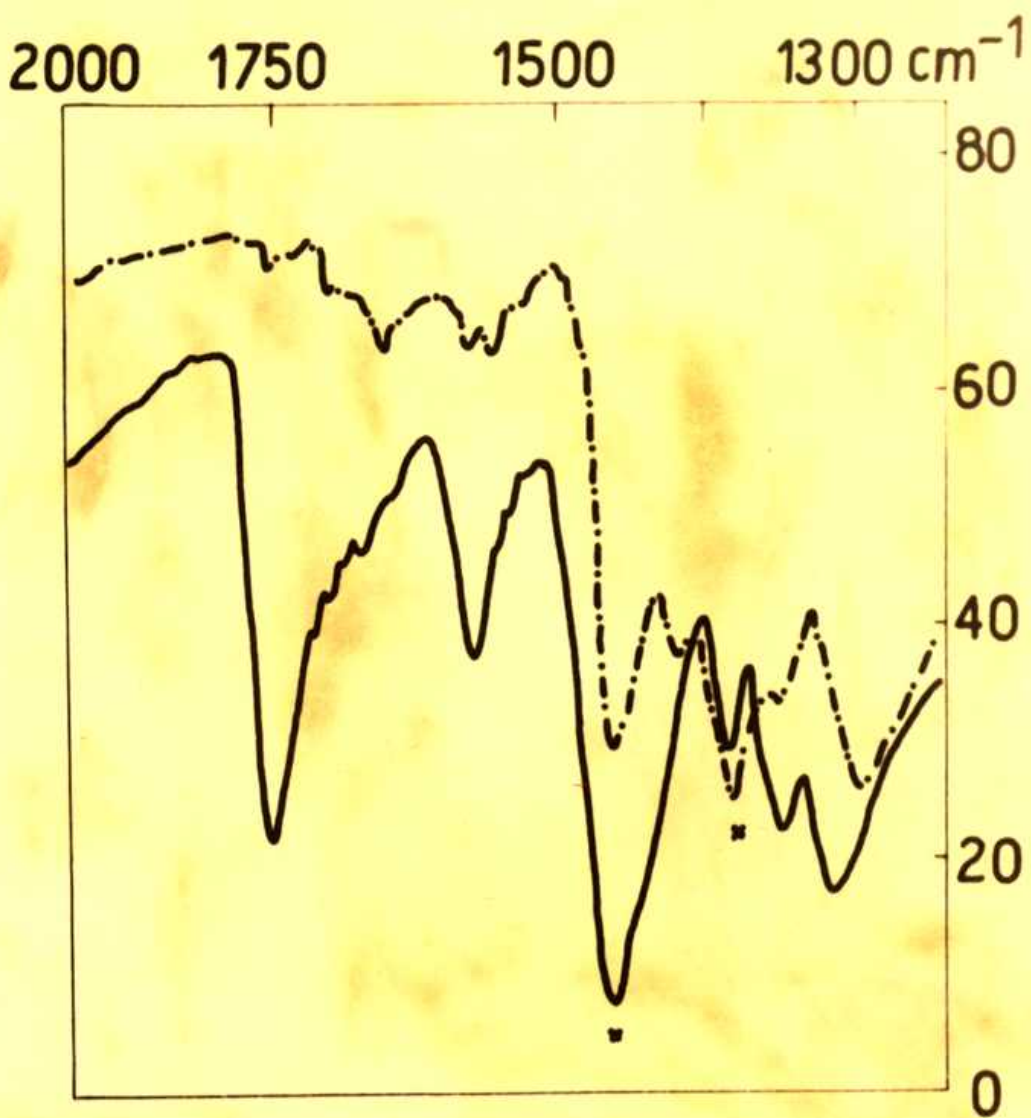


figura 26

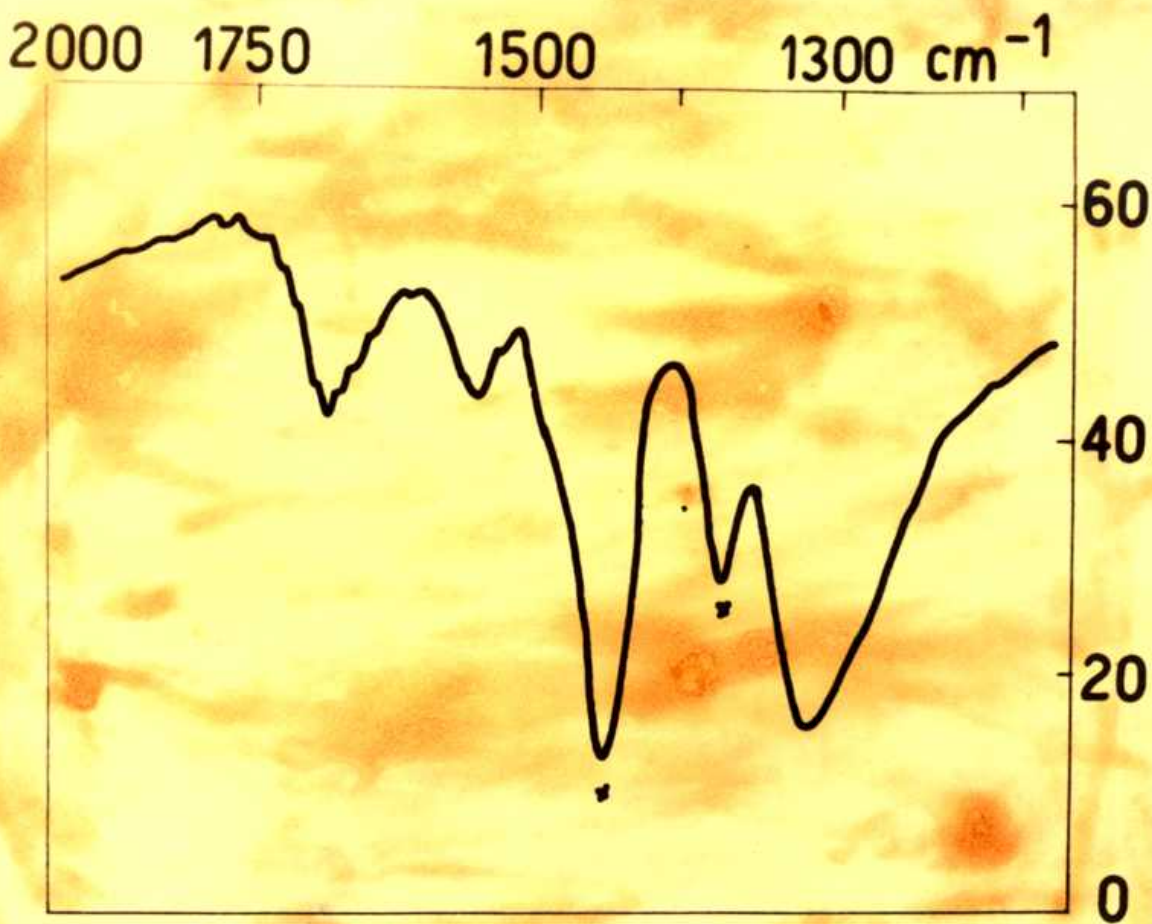
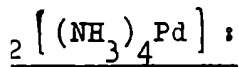


figura 27

Cl₂Ca.

Los productos obtenidos fueron secados al vacío (10⁻³ mm Hg) a temperatura ambiente.



2 gr. de Cl₂Pd fueron disueltos en 37 ml de solución de amoníaco medio. La solución fué evaporada a baño maría hasta casi ausencia de olor amoniacal y previa filtración fué llevada a un volumen de 10 ml. aproximadamente.

El cloruro de tetramin paladio fué precipitado de su solución por agregado de diez veces su volumen de una mezcla de alcohol y éter 50 %. Una vez lavado por decantación con la misma mezcla fué trasladado a un filtro büchner donde se lo lavó con éter. El sólido fué finalmente secado al aire.

aque con cloruro de nitrosilo :

Se atacaron varias muestras, quedando en suspensión un producto de color rojizo. Suspendido en agua da una solución conteniendo el ión $d(NH_3)_4^{2+}$ que se identificó por la precipitación de las sales $4Pd [Pd(NH_3)_4]$ y $Cl_4Pt [Pd(NH_3)_4]$ de color rosa, dejando un residuo soluble de diclorodiamin paladio.

álisis :

Calculado para [Pd(NH ₃) ₄ ClNO] Cl ₂	N ₂ :	22.49 %	Pd:	33.7 %
Calculado para Pd(NH ₃) ₂ Cl ₃ NO		15.45 %		38.5 %
Obtenido (muestra 1)		16.5 %		34.9 %
(muestra 2)		16.7 %		35.0 %

trans Cl₂(NH₃)₂Pd (25) :

0,5 gr. de Cl₂ [Pd(NH₃)₄] fueron disueltos en 10 ml. de agua tibia y la solución acidificada con 1 ml. de ácido clorhídrico al medio. Se formó así un precipitado de color amarillo naranja que fué filtrado y lavado con ClH diluido. El producto fué posteriormente secado a baño maría.

Ataque con ClNO :

La muestra suspendida en Cl₃CH y tratada con ClNO, da después de 4 días un producto de color negro brillante insoluble en agua y en solventes orgánicos. Al ser calentada en medio acuoso regenera la sustancia original.

Análisis :

Calculado para Pd(NH ₃) ₂ Cl ₃	Pd : 43.1 %
Obtenido	44.4 %

trans Cl₂py₂Pd (25) :

1 gr. de Cl₂Pd fué disuelto con solución acuosa de piridina y luego acidificado con ClH precipitando el compuesto Cl₂py₂Pd de color amarillo, que se recristalizó de su solución clorofórmica.

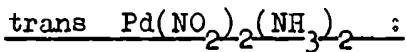
Ataque con cloruro de nitrosilo :

La muestra, disuelta en cloroformo y tratada con ClNO, precipita un producto de color rojo anaranjado, estable en medio acuoso, que por calentamiento regenera el producto original.

La solución acuosa del producto rojo anaranjado libera I₂ al agregarsele ioduro de potasio, lo que indica la presencia del paladio (IV).

Análisis :

Calculado para Pdpy ₂ Cl ₄	Pd : 26.3 %
Obtenido	27.9 %



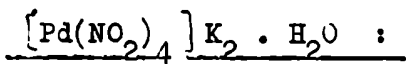
Fué obtenido según la técnica descripta en la página 21.

Ataque con ClNO :

La suspensión en cloroformo adicionada de cloruro de nitrosilo dió origen a un compuesto negro de características similares al obtenido a partir del diclorodiamin paladio (II).

Análisis :

Calculado para	Pd(NH ₃) ₂ Cl ₃	Pd :	43.1 %
Obtenido :			43.8 %



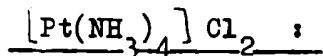
Fué obtenido por la técnica descripta en la página 14.

Ataque con ClNO :

La suspensión clorofórmica tratada con ClNO dió origen a un compuesto de color rojizo que se transformó en ocre.
Este producto precipitó ClAg al serle adicionado nitrato de plata.

Análisis :

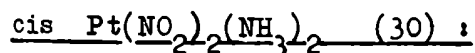
Calculado para	Cl ₄ PdK ₂	Cl :	43.4 %
Obtenido			41.7 %



Fué obtenido según la técnica descripta en la página 33.

Ataque con ClNO :

La suspensión en Cl₃CH atacada con ClNO dió un producto de color verde manzana que fué secado al vacío.



0.3 gr. de tetranitroplatino (II) de potasio fueron disueltos en

amoníaco concentrado. Al cabo de unos minutos apareció un precipitado blanco amarillento que fué filtrado y lavado con agua helada. Se secó posteriormente sobre ácido sulfúrico.

Ataque con ClNO :

Una suspensión cloroformica fué tratada con cloruro de nitrosilo dando origen a un sólido de color verde manzana intenso.

El producto tratado con agua se disuelve parcialmente, dando la solución un precipitado abundante de ClAg al serle adicionado nitrato de plata.

Análisis :

Calculado para	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{ClNO}$	Pt :	50.4 %
Obtenido :			47.6 %

trans $(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Pt}$:

A una solución de $\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2\text{Pt}$ acidificada con ácido acético y previamente calentada se le agregó nitrito de potasio. Al enfriar con hielo apareció un precipitado blanquecino que se filtró y recristalizó de agua. El $\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2\text{Pt}$ fué obtenido por calentamiento del $\text{Cl}_2[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]$ a 250°C.

Ataque con ClNO :

La suspensión en cloroformo tratada con ClNO dió origen a un compuesto verde de iguales características que en el caso del isómero cis.

Métodos de análisis :

Nitrógeno : fué determinado según la técnica ya descripta en la página 16.

Paladio : se lo determinó por calcinación como fuera descripto en la página 22.

Platino : se lo determinó por calcinación.

loruro : fué determinado gravimétricamente al estado de cloruro de plata.

Muestras de 0.2 gr. fueron disgregadas fundiendo en crisol de platino con 4 gramos aproximadamente de una mezcla de CO_3Na_2 y CO_3K_2 en igual proporción.

Una vez enfriado el contenido del crisol, se lo disolvió en agua caliente y neutralizó con ácido nítrico.

Posteriormente se agregó 1 ml. de ácido nítrico 1 : 1 y 20 ml de solución de NO_3Ag 0.1 N. El precipitado de cloruro de plata formado se digirió durante 30 minutos y se dejó sedimentar durante la noche.

Después se lo filtró a través de un crisol de placa filtrante previamente tarado, lavó con ácido nítrico 0.01 N hasta ausencia de iones Ag^+ y se lo secó en estufa a 120°C durante 2 horas.

ESPECTROS INFRARROJOS :

Parte Experimental.

Se empleó un espectrógrafo Beckman IR-5 con prisma de cloruro de sodio, que permite estudiar la zona comprendida entre 4.000 y 650 cm^{-1} .

Los espectros infrarrojos fueron tomados sobre muestras sólidas finamente divididas suspendidas en parafina líquida. Cuando fué necesario se empleó el aceite de Halocarbon para estudiar los espectros en las zonas de absorción de la parafina líquida.

No se utilizó la técnica de los discos de bromuro de potasio por la alta probabilidad de intercambio entre el ión bromuro y los grupos negativos presentes en los complejos estudiados (31).

CONCLUSIONES.

Se sintetizaron nuevos complejos de paladio (II) conteniendo el grupo nitrato ($O-NO_2$) como único ligante.

Del análisis de los espectros infrarrojos de los tetranitrato paladatos (II) de potasio y de sodio se infiere que el campo cristalino del ión Pd (II) altera fundamentalmente la simetría del ión nitrato que pasa de la simetría correspondiente al grupo puntual D_{3h} a la correspondiente al grupo puntual C_{2v} . La magnitud relativa de esta deformación puede ser medida por la posición de la banda debido al estiramiento NO en el grupo $O-NO_2$ de simetría C_{2v} . En el caso del ión Pd (II) se encuentra que es mayor que en los iones Co_{III} y Ce_{III} y menor que en el ión Pt(II).

Se investigó la acción del ácido nítrico concentrado sobre el ión tetranitro paladato (II), $[Pd(NO_2)_4]^-$, obteniéndose el ión tetranitrato paladato (II), $[Pd(NO_3)_4]^-$ como producto final de la reacción y no un complejo nitrosilo de Pd (II), como fué descrito recientemente (9).

i. Mediante el estudio de la acción del ácido nítrico concentrado sobre el complejo trans-dinitrodiamin paladio (II), $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$ se confirmó la gran labilidad del grupo NO_2 en complejos de paladio (II) en medio ácido oxidante. La naturaleza de los productos de reacción dependió fundamentalmente de la concentración del ácido empleado, Utilizando ácido nítrico 8 N, el grupo H_2O compite con el ión NO_3^- como ligante obteniéndose fundamentalmente el ión Diamin-diaquo-paladio (II), $[Pd(NH_3)_2(H_2O)_2]^{++}$. Con ácido nítrico más concentrado se obtuvieron productos que contenían al grupo $O-NO_2$ coordinado.

. Se estudió la acción del ácido nítrico sobre los complejos de platino (II), cloruro y nitrato de tetramin platino (II), $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ y $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$, y tetranitro platinato (II) de

potasio, $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] \text{K}_2$. En todos los casos se obtuvieron productos intermedios de la reacción de oxidación, intensamente coloreados, aparentemente 6-coordinados, que contenían el grupo NO^+ (nitrosonio) coordinado. Los complejos nitrosilos derivados del ión $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ presentaron una mayor estabilidad que sus análogos del ión $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^-$. Esta marcada diferencia puede ser atribuida a la mayor carga formal positiva del ión Pt (II) en el ión $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, que eventualmente favorecería la formación de complejos 6 coordinados de Pt (II) por coordinación de los ligantes adicionales (NO^+ y NO_3^- en nuestro caso), siendo la unión de los mismos con el ión Pt (II) de carácter parcialmente iónico.

Se investigó la reacción del cloruro de nitrosilo, ClNO , en medio no polar con complejos de paladio (II).

En la mayoría de los casos se formaron productos de oxidación del ión Pd (II), o de sustitución de los ligantes originales por el ión Cl^- .

En el caso del ión tetramin paladio (II), $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ se obtuvo evidencia de un complejo nitrosilo, aparentemente 6-coordinado, conteniendo el grupo NO^+ (nitrosonio) como ligante. Este compuesto resultó menos estable que su análogo de platino (II).

Se estudió la relación existente entre la estabilidad de complejos nitrosilos 6-coordinados de platino (II) y la naturaleza de los ligantes en los complejos 4-coordinados originales.

Se observó que la frecuencia debida al estiramiento NO , en el grupo NO^+ coordinado, depende fundamentalmente del poder estabilizante de los ligantes originales, cuando se comparan complejos de igual carga formal.

Cuando más estable es el complejo original 4-coordinado, más inestable resulta el complejo nitrosilo 6-coordinado y por ende mayor es la frecuencia del estiramiento N-O , menos perturbado por coordinación. Por ejemplo, en los complejos $[\text{PtNO}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}] \text{Cl}_2$ y $[\text{PtNO}(\text{en})_2 \text{Cl}] \text{Cl}_2$ las bandas debidas al estiramiento NO se encuentran en 1670 y 1750

cm^{-1} respectivamente, lo que indica un mayor orden de la unión Pt — NO en el ión $[\text{PtNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{++}$, y por lo tanto, una mayor estabilidad.

BIBLIOGRAFIA.

- 1 Addison y Lewis; Quart. Revs., 1955, 2, 115.
- 2 Moeller; J. Chem. Ed., 1946, 23, 441 y 542.
- 3 Pauling; The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press. USA., 1948, 266.
- 4 Cotton; Modern Coordination Chemistry, (Lewis y Wilkinson Ed.) Interscience Publ., Ltd., London, 1960, 343.
- 5 Smith, Keller y Johnston; J. Chem. Phys., 1951, 19, 189.
- 6 Werner; Ber., 44, 2445 (1911).
- 7 Gatehouse, Livingstone y Nyholm; J. Chem. Soc., (1957), 4222.
- 8 Sidwick; Los elementos químicos y sus compuestos, Aguilar S.A. Madrid, II, 708.
- 9 Griffith, Lewis y Wilkinson; J. Chem. Soc., (1961), 775.
- 10 Addison y Gatehouse; J. Chem. Soc., (1959), 613.
- 11 Manchot y Dusing; Ber. 63 B, 1226 (1930)
- 12 Jonassen y Cull; J. Am. Chem. Soc., 73, 274 (1951).
- 13 Brauer, Química Inorgánica Preparativa, Ed. Reverté, S.A., Barcelona, 1958, 953.
- 14 Kolthoff y Sandell; Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, The McMillan Co., N. York, 1955.
- 15 Vogel; Quantitative Inorganic Analysis, 2nd Ed., Longmans Green and Co., N. York, 1955.
- 16 Basolo y Pearson; Mechanisms of Inorganic Reaction, John Wiley and Sons, Inc., 207.
- 17 Inorganic Syntheses, IV, 179
- 18 Mellor; A comprehensive treatise on Inorganic and theoretical Chemistry, XVI, 411.

- 19 Gmelin; Handbuch der Anorganischen Chemie, Pd, 488.
- 20 Nyholm; Proc. Chem. Soc., (1961), 273.
- 21 Inorganic Syntheses, II, 250.
- 22 Cernjaev y Henning, Izvestija Inst. Izuceniju Platiny, Moscow, 1933, 11, 46.
- 23 Veres, Ann. Chim. Phys., 6 (29), 1893, 211.
- 24 Wöhler; Chem. Z. B. 11, 689 (1904).
- 25 Drew, Pinkard, Preston y Wardlaw; J. Chem. Soc., (1932), 1898.
- 26 Brosset, extractado de Wells, Struct. Inorg. Chem. 2nd Ed., Oxford, 648.
- 27 Sidwick; Los elementos químicos y sus compuestos; Aguilar, S.A. Madrid, II, 722.
- 28 Wilkings y Williams; Modern Coordination Chemistry, (Lewis y Wilkinson), Interscience Publ., Ltd., London, 1960, 195.
- 29 Inorganic Syntheses, IV, 48.
- 30 Gmelin; Handbuch der Anorganischen Chemie, Pt, 68 D, 231.
- 31 Cotton, Modern Coord. Chemistry, (Lewis y Wilkinson Ed.) Interscience Publ., Ltd., London, 1960, 327.

Rhinitis

~~Asenkey~~