

EXPERIMENTACIÓ EN QUÍMICA INORGÀNICA

Departament de Química Inorgànica
Facultat de Química



UNIVERSITAT DE BARCELONA



EXPERIMENTACIÓ EN QUÍMICA INORGÀNICA

Departament de Química Inorgànica
Facultat de Química

Publicacions i Edicions



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Aquest llibre presenta una col·lecció de pràctiques que s'han de realitzar en el curs Experimentació en Química Inorgànica, assignatura troncal del segon cicle de la llicenciatura de Química.

L'objectiu del curs és l'aprenentatge i la familiarització de l'estudiant amb les tècniques de preparació i caracterització, fonamentalment estructural, dels diferents tipus de compostos inorgànics. En aquest punt del currículum, l'estudiant ha cursat ja altres assignatures experimentals, d'entre les quals Operacions Bàsiques de Laboratori i Introducció a l'Experimentació en Química Inorgànica són les més intrínsecament relacionades amb aquesta. Es tracta, doncs, d'aprofundir, consolidar i ampliar els coneixements de l'alumnat en els aspectes experimentals de la química inorgànica. En aquest sentit, es proposa la realització d'experiments que requereixen manipulacions més delicades, com poden ser, entre d'altres, l'ús de gasos en reaccions a temperatura elevada, de dissolvents no aquosos, d'atmosferes inertes, la preparació de substàncies poc estables, etc. A més, com que l'objectiu de la pràctica no acaba amb la preparació dels compostos, sinó que es pretén també caracteritzar-los estructuralment de la manera més completa possible —dins de les disponibilitats instrumentals, sempre limitades—, l'estudiant podrà familiaritzar-se amb algunes de les tècniques més habituals en un laboratori de química inorgànica, com són les espectroscòpies IR, UV-Vis i RMN, la difracció de raigs X en pols, la susceptibilitat magnètica, la conductivitat elèctrica, etc. L'anàlisi dels resultats obtinguts, contrastats amb la informació bibliogràfica corresponent, han de permetre a l'alumne una caracterització estructural prou completa de les substàncies obtingudes.

S'ha dit que la química inorgànica va néixer quan l'home va dominar el foc. És obvi, per tant, que en l'elaboració d'aquest text no s'ha hagut de partir del no-res i que s'han aprofitat les receptes de manuals, enciclopèdies, llibres i revistes disponibles, i també l'experiència pròpia del Departament fruit del treball previ de molts ajudants, becaris, col·laboradors i professors, que ens han precedit en la difícil tasca d'ensenyar a treballar en el laboratori.

La recopilació de pràctiques d'aquest text ha estat feta per A. Caubet, R. M. Ceder, M. Gómez, G. González, J. Granell, C. López, M. Rocamora i M. Seco.

ÍNDIX

Introducció.....	1
Llibreta de laboratori	1
Informe	3
Seguretat al laboratori	3
Normes	3
Altres precaucions	4
Símbols de perillositat	5
Eliminació de residus	6
Tècniques de síntesi avançada	7
Preparacions electrolítiques	7
Reaccions a alta temperatura	9
Reaccions en dissolvents no aquosos	11
Tècniques d'atmosfera inerta i de buit.....	13
Tècniques cromatogràfiques	16
Tècniques de caracterització i determinació estructural	19
Conductivitat elèctrica	19
Susceptibilitat magnètica.....	21
Difracció de raigs X en pols.....	23
Introducció a les tècniques espectroscòpiques	25
Espectroscòpia electrònica	26
Espectroscòpia infraroja	28
Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear.....	31
Síntesi i caracterització de compostos	33
1. Preparació i estudi de l'espectre IR del tritiocarbonat de bari	33
2. Preparació de dos isòmers d'enllaç $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ i $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Estudi de l'espectre IR del grup NO_2^-	35
3. Preparació de complexos de cobalt(III) amb el lligand dimetilgloximato(-1). Estudi dels seus espectres de RMN de ^1H	37
4. Preparació de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5][\text{Co}(\text{CN})_6]$ i de $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NC}-\text{Co}(\text{CN})_5]$. Estudi comparatiu dels seus espectres IR	40
5. Preparació de complexos amminats de cobalt(III). Estudi comparatiu dels seus espectres electrònics	42
6. Tècniques d'atmosfera inerta: preparació de l'acetat de crom(II)	46
7. Reaccions a alta temperatura: preparació i caracterització per difracció de raigs X en pols del triclorur de crom anhidre	48
8. Preparació i caracterització de complexos amminats de crom(III). Estudi dels seus espectres electrònics	50
9. Preparació de complexos amb el lligand cromat. Estudi dels espectres IR.....	52
10. Compostos amb lligands hidrur: síntesi del complex $[\text{Cu}(\text{BH}_4)(\text{PPh}_3)_2]$. Estudi de les vibracions de tensió dels enllaços B-H	54

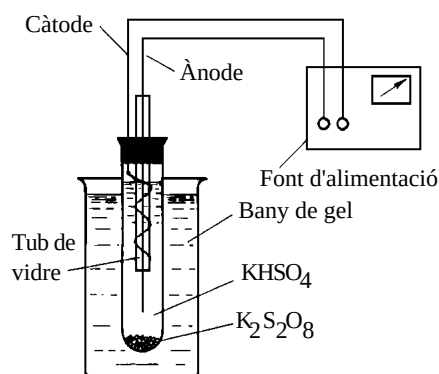
11. Isomeria d'enllaç del lligand DMSO: preparació de complexos de Cu(II), Pd(II) i Sn(IV). Estudi dels espectres IR	56
12. Preparació del ferrocè i estudi de la seva reactivitat	58
13. Reaccions a alta temperatura: preparació del triclorur de ferro anhidre	60
14. Determinació del moment magnètic de complexos de ferro(III) i níquel(II)	62
15. Reaccions en dissolvents no aquosos: preparació de compostos de plom(IV)	65
16. Preparació de compostos de Pd(II) amb lligand al·lil. Estudi dels espectres de RMN de ^1H	67
17. Síntesi i caracterització de tris(dietilditiocarbamato)cobalt(III) i tris(dietilditiocarbamato)manganès(III)	69
18. Síntesi i caracterització d'halurs d'estany(IV). Estudi dels seus espectres electrònics	71
19. Preparacions electrolítiques: síntesi i reactivitat del peroxodisulfat de potassi	73
20. Seguiment de reaccions mitjançant tècniques espectroscòpiques	75

TÈCNIQUES DE SÍNTESI AVANÇADA

Preparacions electrolítiques

Les síntesis electrolítiques constitueixen un bon mètode per a l'obtenció de compostos en els quals l'àtom central presenta un estat d'oxidació o bé força elevat (peroxosulfats, clorats, perclorats, l'òxid de plata (II), etc.) o bé, al contrari, baix (obtenció de metalls i amalgames, compostos de metalls de transició, tals com compostos de Ti(III), V(III), Cr(II), etc.).

Per dur a terme un procés d'aquest tipus al laboratori cal construir una cel·la electrolítica com, per exemple, la que es mostra en la figura adjunta. Aquí es representa una cel·la electrolítica que s'utilitza en la síntesi del $K_2S_2O_8$. En aquest cas, l'ànode i el càtode consisteixen en fils de platí d'un diàmetre determinat en un tub de vidre. La longitud del fil que es troba en contacte amb la solució dependrà de la densitat de corrent de la síntesi (en el cas de l'obtenció de $K_2S_2O_8$, aquesta densitat és de $1,0 \text{ A/cm}^2$). Els elèctrodes es connecten a una font d'alimentació (corrent continu) que donarà la intensitat de corrent necessària per a la preparativa.



Com per a qualsevol preparativa, és necessari, en cada cas, conèixer el rendiment de la síntesi. La quantitat de producte generada en una síntesi electrolítica dependrà del nombre d'electrons que passin a través de la solució ($q = It$). Ja que 96.500 coulombs oxiden o redueixen un equivalent de reactiu (lleï de Faraday), el **rendiment teòric** es calcula de la manera següent:

$$\text{rendiment teòric} = ItM/zF \quad \begin{array}{l} I = \text{intensitat de corrent (A)}, t = \text{temps (s)}, M = \text{pes molecular (g/mol)}, \\ F = \text{constant de Faraday (96.500 C/mol)}, z = \text{nombre d'electrons transferits per ió} \end{array}$$

En la pràctica, en les síntesis electrolítiques el **rendiment real** és menor que el teòric expressat anteriorment, a causa d'altres reaccions que tenen lloc durant l'electròlisi. Per això, en electroquímica, el rendiment s'expressa com l'**eficàcia de corrent**:

$$\text{eficàcia de corrent} = (\text{rendiment real} / \text{rendiment teòric}) \cdot 100$$

Bibliografia

GIROLAMI, G. S.; RAUCHFUSS, T. B. i ANGELICI, R. J. *Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry. A laboratory manual*, 3a edició, University Science Books, Sausalito, 1999.

ADAMS, D. M. i RAYNOR, J. B. *Advanced Practical Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Londres, 1965 (traducció: Editorial Reverté, Barcelona, 1966).

PASS, G. i SUTCLIFFE, H. *Practical Inorganic Chemistry. Preparations, Reactions and Instrumental Methods*, 2a edició, Chapman and Hall, Londres, 1974.

* * *

Reaccions en dissolvents no aquosos

La majoria de reaccions necessiten un dissolvent apropiat. L'aigua representa un dissolvent molt adient per a una gran part de reaccions inorgàniques, ja que és barata, es pot obtenir fàcilment en forma pura, no és tòxica, presenta un rang elevat de temperatures en estat líquid, no és gaire viscosa (fet que facilita operacions tals com la cristal·lització i la filtració), etc.

En canvi, l'aigua com a dissolvent pot presentar problemes importants en reaccions que impliquin l'ús d'oxidants o de reductors forts, en l'obtenció de compostos que s'hidrolitzin fàcilment o en reaccions que s'hagin de dur a terme a temperatures fora de l'interval 0-100 °C.

L'ús de dissolvents no aquosos ha estat àmpliament desenvolupat en química inorgànica i darrerament s'han realitzat estudis per tal de classificar-los. Aquesta sistematització es basa fonamentalment en cinc paràmetres: la constant dielèctrica (ϵ), la tendència a l'autoionització (pK_{ap}), les propietats àcid-base, la capacitat de complexació i les tendències redox que presenti cada dissolvent. Alguns dels dissolvents no aquosos estudiats han estat: NH_3 , H_2SO_4 , HF , BrF_3 , $DMSO$, N_2O_4 i CH_3COOH ($HAcO$), dels quals s'indiquen, en la taula adjunta, les constants físiques més rellevants.

Dissolvent	ϵ/ϵ_0	$T_f(^{\circ}C)$	$T_e(^{\circ}C)$	pK_{ap}	$d(g/cm^3)$
H_2O	81	0	100	14	0,998
HF	84	-83	20	10,7	1,002
H_2SO_4	101	10	270	3,6	1,83
$HAcO$	6,2	+17	118	14,4	1,04
NH_3	23	-78	-33	39	0,69
$DMSO$	47	18	189	-	1,101

Les dades de constants dielèctriques, pK_{ap} i densitats són a 25 °C, llevat del NH_3 (-40 °C) i el HF (-45 °C).

De tots aquests destacaran el NH_3 i el $HAcO$, per la seva utilització en preparatives descrites en aquest guió. Ambdós dissolvents són considerats amfipròtics, ja que, en termes de Brønsted, es poden comportar com a àcids o com a bases:



Una manera de comparar la relativa tendència àcid-base dels dissolvents és segons el seu rang de pH efectiu respecte a l'escala de pH de l'aigua. Així, per exemple, el rang de pH per a l'aigua és de 14 unitats i està comprès entre els

valors de 0 i 14 (ja que $pK_{ap}(\text{H}_2\text{O}) = 14$ i $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) = 0$). En canvi, per a l'amoníac, el mateix rang va de nou a trenta-nou unitats de pH (ja que $pK_{ap}(\text{NH}_3) = 39$ i $pK_a(\text{NH}_4^+) = 9,2$). Això fa que àcids (o bases) que es troben totalment dissociats en aigua puguin diferenciar la seva capacitat àcida (o bàsica) en altres dissolvents. Així, per exemple, en medi àcid acètic la força àcida dels hidràcids següents és: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$.

La tendència a formar complexos en dissolució, per a un determinat solut (en general, espècies iòniques, cations o anions), varia força d'un dissolvent a un altre. Així, per exemple, cal destacar l'elevada solubilitat de l' AgNO_3 en acetonitril (poden ser preparades solucions 9 M), deguda a la formació de complexos estables de fórmula $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_n]^+$, on n varia segons la concentració.

En canvi, els valors dels potencials estàndard de reducció varien poc en canviar el dissolvent, encara que es donen excepcions que poden ser explicades per efectes de complexació (per exemple, $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ en aigua és de +0,80 V, mentre que en acetonitril és de +0,23 V). La capacitat redox del dissolvent és un altre aspecte important que cal tenir en compte en la química en dissolució. D'aquesta manera, per exemple, el HF és més difícil d'oxidar que l'aigua i, per tant, certs agents fortament oxidants poden ser estudiats en HF (com XeF_2) i no en aigua.

En general cal purificar els dissolvents prèviament al seu ús; així, per exemple, en el cas de l'àcid acètic glacial, per tal d'eliminar les traces d'aigua que pugui contenir és necessària l'addició de petites quantitats d'anhídrid acètic.

Un dels exemples típics d'utilització de l'amoníac líquid és la dissolució de metalls alcalins i alcalinoterris amb formació d'ions metàl·lics i electrons solvatats, responsables aquests últims del color blau intens que presenten aquestes dissolucions.

Bibliografia

SHARPE, A. G. *Inorganic Chemistry*, 3a edició, Longman Scientific & Technical, Nova York, 1992.

BOWSER, J. R. *Inorganic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, Belmont, 1993.

PASS, G. i SUTCLIFFE, H. *Practical Inorganic Chemistry. Preparations, Reactions and Instrumental Methods*, 2a edició, Chapman and Hall, Londres, 1974.

* * *

Tècniques d'atmosfera inerta i de buit

Les tècniques de síntesi que s'introduiran en aquesta secció estan especialment recomanades en el cas que l'experiència que es vulgui dur a terme involucri l'ús de substàncies sensibles a l'aire, ja siguin els reactius, els productes finals o fins i tot qualsevol espècie intermèdia que pugui intervenir en el decurs de la reacció. Normalment es diu que una determinada substància és sensible a l'aire quan és inestable davant de la humitat, el diòxid de carboni o l'oxigen, i, per tant, la seva manipulació requereix el treball en absència d'aire.

Tècniques d'atmosfera inerta

Es fonamenten en la substitució de l'aire per un gas poc reactiu, com el nitrogen o l'argó. Malgrat que el N_2 és més econòmic que l'argó, el nitrogen pot reaccionar amb determinats metalls, cosa que obliga, en algunes ocasions, a utilitzar l'argó. Depenent de les característiques del procés i de l'estabilitat del producte final envers l'aire, es coneixen diferents mètodes per treballar sota atmosfera inerta. D'aquests, el més senzill és el conegut com a mètode de borboleig, que consisteix a provocar la sortida de l'aire contingut en el matràs de reacció mitjançant un corrent de gas inert en règim continu a fi de garantir que l'atmosfera inerta es mantingui durant tot l'experiment. El dispositiu és summent senzill i únicament requereix el generador de gas, una entrada de nitrogen i una sortida de gas; esquema que es farà servir per a la preparació del compost: $\text{trans- [Co(CH}_3\text{)(dmgH)}_2\text{(4-CNpy)]}$. Aquesta tècnica està especialment indicada quan és necessari treballar sota atmosfera inerta durant períodes de temps relativament curts i quan el producte final és estable enfront de l'aire. Quan el producte final és sensible a l'aire, la seva manipulació posterior, com per exemple la filtració o l'assecat, també s'han d'efectuar sota atmosfera inerta. En aquests casos s'utilitzen altres procediments més sofisticats.

D'altra banda, quan és necessari utilitzar l'atmosfera inerta durant períodes de temps relativament llargs, el mètode del borboleig esmentat anteriorment no és tan aconsellable pel fet que un règim continu de gas inert d'una banda encareix molt l'experiment i de l'altra pot ocasionar l'evaporació dels dissolvents i/o dels reactius volàtils. És per això que moltes vegades es fa servir un sistema completament aïllat de l'exterior, que se satura amb el gas inert i el receptacle pot ser bé el muntatge requerit per dur a terme una determinada operació, com per exemple un reflux, una destil·lació, una sublimació, bé un contenidor molt més gran a l'interior del qual s'efectuaran totes les manipulacions (caixa seca).

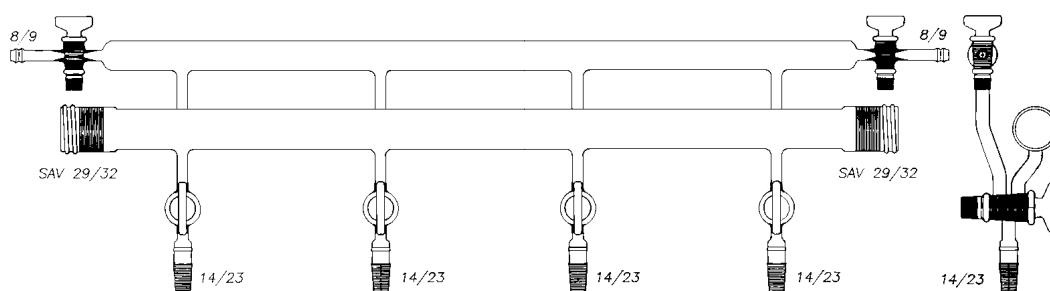
Tècniques de buit

La tècnica de treball al buit es pot utilitzar per manipular substàncies volàtils. Quan una d'aquestes substàncies s'introdueix en un espai buit, el seu vapor es difon molt ràpidament i, per tant, es pot obtenir quantitativament en qualsevol part del sistema que es refredi fins a una temperatura a la qual la seva pressió de vapor sigui negligible. Mitjançant aquest procediment es poden dur a terme diferents tipus d'operacions, com ara destil·lacions, sublimacions, filtracions, assecat de productes, etc. Un dels dispositius utilitzat amb més freqüència en el laboratori per a la realització d'operacions i de reaccions en les quals intervinguin substàncies sensibles a l'aire, és l'anomenada *línia de buit*. El principal avantatge d'aquest tipus d'equipament és la seva versatilitat, ja que permet utilitzar les tècniques de buit i les d'atmosfera inerta ja sigui d'una manera independent o bé en combinació, eliminant mitjançant el buit l'aire contingut a l'interior de la instal·lació i incorporant posteriorment un gas inert.

Independentment del tipus, la complexitat i la diversitat de les instal·lacions de línia de buit que es coneixen actualment, totes les tècniques de buit es caracteritzen per presentar una sèrie d'elements comuns i indispensables, que són els següents:

a) Sistema generador de buit. Consta de: **i) una bomba**, que generalment és de tipus rotatori i amb la qual es poden aconseguir pressions de l'ordre de 10^{-3} mm de mercuri; **ii) un manòmetre**, per mesurar la pressió a la sortida de la bomba; **iii) un dispositiu**, anomenat *trampa*, que està intercalat entre la bomba i la línia de buit. De fet, la funció d'aquest element és protegir la bomba i evitar-ne al màxim el deteriorament. La trampa no és res més que un receptacle de vidre que s'introdueix dins d'un vas Dewar. L'espai vacant entre els dos s'omple amb una mescla frigorífica (per exemple, CO_2 sòlid i isopropanol, o senzillament nitrogen líquid) a fi d'aconseguir que la trampa estigui a baixa temperatura. D'aquesta manera, quan els vapors arriben a la trampa es condensaran i quedaran així retenguts, i s'evitarà que arribin a la bomba d'oli.

b) Rampa de buit. Consisteix en dos o més tubs de vidre paral·lels en una disposició que generalment és horitzontal. Un dels tubs actua com a línia de buit i l'altre, com a línia de gas inert. El conjunt presenta un nombre variable de sortides (per regla general, quatre o més) que permeten dur a terme diferents experiments simultàniament. Per regular si el que es desitja és fer el buit o treballar sota nitrogen, cadascuna de les sortides té unes claus dobles.



Esquema simplificat d'una rampa de buit

c) Sistema generador d'atmosfera inerta. Consta d'una entrada de gas i un manoreductor.

Finalment, cal esmentar que per evitar els riscos d'accidents per trencaments de vidre, a causa de les grans diferències de pressió, el treball amb línia de buit requereix l'ús d'un material de disseny especial que **no presenti** contorns angulosos ni superfícies planes. A més a més, totes les peces de vidre que s'acoblin a les sortides han d'ajustar perfectament a fi d'evitar l'entrada d'aire de l'exterior, que produiria la incorporació de substàncies no desitjades (CO_2 , O_2 , H_2O). És per aquest motiu que s'utilitzen uns tubs de connexió de goma i greix especial per al buit. D'altra banda, i atès que un dels problemes de moltes substàncies és la seva inestabilitat enfront de la humitat, és necessari l'ús de dissolvents perfectament secs.

En definitiva, la selecció d'una tècnica o l'altra depèn fonamentalment de les limitacions derivades de l'estabilitat de les substàncies químiques involucrades en el procés. En alguns casos caldrà efectuar totes les manipulacions sota atmosfera inerta i fins i tot que l'assecat es faci amb línia de buit. Ara bé, per a productes més resistents a l'aire, moltes vegades serà suficient l'ús d'atmosfera inerta únicament durant la reacció.

Bibliografia

SZAFRAN, Z.; PIKE, R. M. i SINGH, M. M. *Microscale Inorganic Chemistry, A Comprehensive Laboratory Experience*, John Wiley & Sons, Nova York, 1991.

PASS, G. i SUTCLIFFE, H. *Practical Inorganic Chemistry, Preparations, Reactions and Instrumental Methods*, 2a edició, Chapman and Hall, Londres, 1974.

ADAMS, D. M. i RAYNOR, J. B. *Advanced Practical Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Londres, 1965 (traducció: Editorial Reverté, Barcelona, 1966).

* * *