

## Tesis de Posgrado

# Nitrato-nitrosil derivados de Pt(II) y Pd(II)

Lastres Flores, Luz E.

1965

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Lastres Flores, Luz E.. (1965). Nitrato-nitrosil derivados de Pt(II) y Pd(II). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1248\\_LastresFlores.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1248_LastresFlores.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Lastres Flores, Luz E.. "Nitrato-nitrosil derivados de Pt(II) y Pd(II)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1965.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1248\\_LastresFlores.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1248_LastresFlores.pdf)

V

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

NITRATO-NITROSIL DERIVADOS DE Pt(II) y Pd(II).

Luz E. LASTRES FLORES

R E S U M E N

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR  
DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

1 9 6 5

I. Se investigó la acción del tetróxido de dinitrógeno sobre el ión  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ . Al trabajar con  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  se obtuvo como producto de la reacción el compuesto nitrosilo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{NO}](\text{NO}_3)_2$ , estable, diamagnético, formalmente 6-coordinado, con los grupos  $\text{NO}^+$  y  $\text{NO}_3^-$  probablemente ubicados perpendicularmente al plano de los grupos  $\text{NH}_3$ , en  $\text{ND}$  ordenamiento tetragonal. Cuando se efectuó la reacción con  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  se obtuvo también un derivado nitrosilo cuyos espectros infrarrojos y análisis químicos indicaron que el ión  $\text{NO}_3^-$  reemplazaba parcialmente al ión  $\text{Cl}^-$ , además de producirse competencia entre ambos grupos como ligandos unidos al ión metálico central.

Las reacciones se efectuaron sobre muestras hidratadas y anhidras, en ausencia de solventes y en presencia de solventes como  $\text{Cl}_4\text{C}$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$ , con poder ionizante y fuerza donora considerablemente diferentes. Los resultados obtenidos permitieron suponer que la reacción entre el ión  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  y el  $\text{N}_2\text{O}_4$  involucraba los iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}^+$  como entidades reaccionantes, siendo favorecida la disociación heterolítica del  $\text{N}_2\text{O}_4$  por la presencia de trazas de agua o por un solvente apropiado.

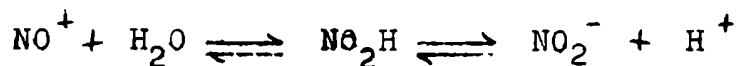
II. Se estudió la reacción entre  $N_2O_4$  y  $PtCl_4K_2$ , la cual condujo a la formación de un nitrato-nitrosil derivado del cloroplatinato(II) de potasio, inestable, posiblemente  $[PtCl_4(NO_3)NO]K_2$ , obteniéndose como producto final de la reacción mezclas de dicho compuesto con cloro-nitro- y cloro-nitro-nitrato- derivados de platino(II) y platino(IV).

III. Al investigar la acción del  $N_2O_4$  sobre el  $Pt(NO_2)_4K_2$  se observó que la reacción era muy sensible a cambios en las condiciones de trabajo. En ausencia de solventes, y en presencia de vestigios de humedad o de ácido nítrico, se obtuvo un nitrato-nitrosil derivado, poco estable, impurificado con productos de descomposición y con derivados de platino(IV). En presencia de acetato de etilo o con trazas de humedad, y dejando proseguir la reacción durante un lapso de 3-4 días, se obtuvo el derivado de platino(IV),  $[Pt(NO_2)_4(NO_3)_2]K_2$ .

La considerable labilidad de los nitrosil-derivados de los iones  $[PtCl_4]^{--}$  y  $[Pt(NO_2)_4]^{--}$ , comparados con el compuesto análogo derivado del ión  $[Pt(NH_3)_4]^{++}$ , se atribuyó a la mayor carga formal negativa sobre el ión central, en los aniones complejos de platino(II).

IV. Se estudió la reacción entre  $N_2O_4$  y el ión  $[Pd(NH_3)_4]^{++}$ . Como producto de dicha reacción se obtuvo un nitrato-nitrosil derivado, inestable, en el que los grupos amoníaco habían sido parcialmente reemplazados por grupos nitrato. La comparación de estos resultados con los obtenidos a partir del ión  $[Pt(NH_3)_4]^{++}$  señaló que la reacción estudiada configuraba un nuevo ejemplo de la ya conocida labilidad de los grupos unidos al ión paladio(II) respecto a reacciones de sustitución. El hecho de que el paladio(II) disponga de orbitales 4d, con mejor capacidad de recubrimiento que los orbitales 5d involucrados en el platino(II), justificaría la mayor labilidad del nitrosil-derivado de paladio(II).

V. Se investigó la acción del ácido clorhídrico sobre  $[Pt(NO_2)_4]K_2$  obteniéndose como resultado de esta reacción el compuesto  $[Pt(NO_2)_3Cl_2NO]K_2$ , explicándose la presencia del grupo nitrosonio coordinado por un equilibrio del tipo



fuertemente desplazado a la izquierda en medio ácido fuerte. El tratamiento prolongado de las muestras con ácido clorhídrico produjo la oxidación de platino(II)

a platino(IV), obteniéndose entonces derivados del ión metálico en su estado de oxidación más alto, de acuerdo con lo indicado por Vezes (55).

VI. Como resultado de la reacción entre  $\text{cis-Pt(NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  y ácido clorhídrico, se obtuvo el compuesto  $\text{Pt(NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{NOCl}_2$ , contrariamente a lo indicado por Griffith (38) y confirmando los resultados de Keefoed (57). De la solución acuosa de este producto se pudo obtener por cristalización  $\text{Pt(NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}$ . En cambio, al reaccionar  $\text{cis-Pt(NO}_2)_2\text{py}_2$  con HCl se obtuvo como producto final el derivado de platino(IV)  $\text{Pt(NO}_2)\text{Cl}_3\text{py}_2$ ; en una primera etapa este ataque produjo un compuesto intermedio inestable que no pudo ser aislado. Por su parte, la reacción de  $\text{cis-Pt(NO}_2)_2\text{py}_2$  con  $\text{ClNO}$  dió lugar a la formación de un producto mezcla de  $\text{Pt(NO}_2)\text{py}_2\text{Cl}_2\text{NO}$  y  $\text{Pt(NO}_2)_2\text{py}_2\text{ClNO}$ , por lo cual se supuso que el intermedio de la reacción con ácido clorhídrico podría ser también un derivado nitrosilo.

La comparación de los resultados obtenidos con  $\text{Pt(NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  y  $\text{Pt(NO}_2)_2\text{py}_2$  indicó que en ambos casos la presencia del grupo nitrosonio podía ser explicada por un equilibrio similar al indicado en el punto V en conexión con la reacción entre  $\text{Pt(NO}_2)_4\text{K}_2$  y HCl. Se pudo

explicar la mayor labilidad del nitrosil derivado de  $\text{Pt}(\text{NO})_2\text{py}_2$  por la competencia entre  $\text{NO}^+$  y piridina como aceptores de electrones retrodonados desde el ión metálico central, efecto que también permitió justificar la facilidad con que se produce la oxidación del metal a platino(IV) en el caso del derivado de  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2$ .

*Ruperto Stul Plaf*

✓  
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

NITRATO-NITROSIL DERIVADOS DE Pt(II) y Pd(II).

Luz E. LASTRES FLORES

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR  
DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

1 9 6 5



A mis padres

A mi esposa

Este trabajo se realizó en el Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, y en las condiciones propicias a la investigación que contribuyó a crear el Dr. Rodolfo H. BUSCH, Jefe del Departamento.-

El tema fué sugerido por el Dr. Rubén LEVITUS, quien supervisó el trabajo y aportó continuamente su experiencia.

Las Doctoras Jerus RASKOVAN y Rita ESKENAZI prestaron su desinteresada y valiosa cooperación en todo momento, y muy especialmente en la investigación de los temas contenidos en el capítulo IV. Su ayuda no se limitó al plano científico sino que también estuvo presente en todos los detalles personales que contribuyeron a crear un ambiente amable en el laboratorio.

Mi agradecimiento a todos ellos.

## INDICE

Objeto del trabajo . . . . .	1
------------------------------	---

### INTRODUCCION

Estructura y propiedades del $N_2O_4$ . . . . .	2
Complejos metálicos que contienen el grupo NO . Su estudio por espectroscopía infrarroja. . . . .	13
El grupo nitrato como ligante. Su estudio por espectroscopía infrarroja . . . . .	17

### CAPITULO I

La reacción entre el tetróxido de dinitrógeno y el ión tetraminplatino(II) . . . . .	22
Nitrato de tetraminplatino(II) monohidrato y $N_2O_4$ . . . . .	23
Cloruro de tetraminplatino(II) monohidrato y $N_2O_4$ . . . . .	25
Cloruro de tetraminplatino(II) anhidro y $N_2O_4$ . . . . .	27
Discusión de los resultados. . . . .	29
Parte Experimental . . . . .	35

### CAPITULO II

Acción del tetróxido de dinitrógeno sobre complejos aniónicos de Pt(II) del tipo $[PtX_4]K_2$ . . . . .	45
--	----

Tetracloroplatinato(II) de potasio y $N_2O_4$ . . . . .	46
Parte experimental . . . . .	50
Tetranitroplatinato(II) de potasio y $N_2O_4$ . . . . .	59
Parte Experimental. . . . .	58

CAPITULO III.

La reacción entre el ión tetraminpaladio(II) y el $N_2O_4$ . . . . .	65
Resultados y discusión. . . . .	66
Parte experimental. . . . .	69

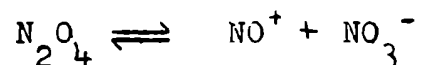
CAPITULO IV.

La reacción entre nitroderivados de Pt(II) y ácido clorhídrico . . . . .	73
Tetranitroplatinato(II) de potasio y ClH. . . . .	73
Parte experimental. . . . .	76
cis-Dinitrodiaminplatino(II) y ClH. . . . .	79
cis-Dinitrodipiridinplatino(II) y ClH . . . . .	81
Parte experimental. . . . .	84
Espectros infrarrojos, parte experimental . . . . .	91
Conclusiones . . . . .	92
Bibliografía . . . . .	97

## OBJETO DEL TRABAJO

En el presente trabajo se investigó el empleo del tetróxido de dinitrógeno como reactivo para la síntesis de complejos nitrosilos conteniendo el grupo nitrosonio ( $\text{NO}^+$ ) coordinado.

La elección del tetróxido de dinitrógeno se hizo en función de su tendencia a reaccionar en numerosos sistemas orgánicos e inorgánicos de acuerdo al siguiente esquema formal:



Respecto a los compuestos estudiados, se centró la atención en los complejos cuatrocoordinados planares de platino(II) y paladio(II), ya que existen evidencias previas sobre la posible existencia de nitrato-nitrosilos derivados de estos complejos. En particular, se investigaron en detalle las reacciones sobre complejos del tipo  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ , debido a la alta estabilidad del grupo  $\text{NH}_3$  coordinado y de los iones  $\text{Pt}(\text{II})$  y  $\text{Pd}(\text{II})$  en estos complejos frente a la oxidación por el tetróxido de dinitrógeno.

Se estudió además, la posibilidad de obtener complejos nitrosilos de platino por acción de ácidos sobre nitro-complejos de platino(II).

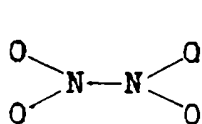
INTRODUCCION.

Durante el último cuarto de siglo el tetróxido de dinitrógeno ha sido objeto de innumerables investigaciones, ya sea como medio para reacciones químicas o como reactivo en fase líquida. Ello se debe a su conveniente rango de estado líquido y a sus muy interesantes propiedades químicas, así como a la facilidad con que puede ser obtenido y purificado.

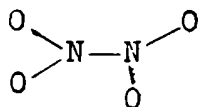
I. Estructura del  $N_2O_4$ . (1) (2) (3) (4)

Potencialmente, hay tres problemas separados: la estructura en fase sólida, líquida y gaseosa. Sin embargo, el hecho de que no se observen cambios en el espectro Raman cuando el sólido funde ni tampoco en la absorción infrarroja cuando el sólido sublima, permite suponer que el  $N_2O_4$  presenta la misma estructura en las tres fases.

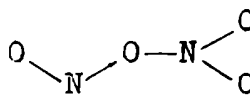
Pueden representarse varias estructuras posibles, entre ellas:



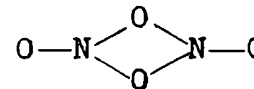
I  
(planar)



II  
(planos  $\perp$ )



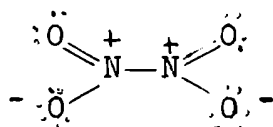
III



IV

Estudios de difracción de rayos X del  $N_2O_4$  cristalino indican que el sólido posee la estructura I. Esta misma estructura fué

postulada en función de datos obtenidos con difracción de electrones. Smith y Hedberg (5) establecieron con esta técnica las siguientes dimensiones: ángulo  $\widehat{ONO}$  ,  $133,7^\circ$ ; distancia N-N, 1.750 Å; distancia N-O, 1.180 Å. Por otro lado, trabajos recientes sobre espectros de absorción infrarroja han aportado evidencias adicionales en favor de la estructura I para el  $N_2O_4$  sólido. Es de notar que la distancia N-N anotada es considerablemente mayor que la normal para una unión N-N simple. Este hecho puede explicarse en el lenguaje de la teoría de ligaduras de valencia, suponiendo que la molécula de  $N_2O_4$  es un híbrido de resonancia de estructuras canónicas tales como:



en la cual los átomos de nitrógeno adyacentes tienen cargas positivas. Esto causaría el alargamiento de la unión N-N.

Es importante mencionar que estudios recientes del espectro infrarrojo del  $N_2O_4$  sólido sugieren la existencia, en cantidades detectables a muy bajas temperaturas, de las formas II y III.

#### Propiedades físicas del $N_2O_4$

A bajas temperaturas, el tetróxido de dinitrógeno es un sólido incoloro, diamagnético, cuya densidad es algo menos de 2 g/cc. Los diagramas de rayos X tomados a temperaturas de aire

líquido muestran que posee una red cúbica centrada en el cuerpo, con seis moléculas de  $N_2O_4$  por celda unitaria. El sólido funde a  $-12,3^{\circ}C$ , estando el punto triple a  $-11,2^{\circ}C$ . El líquido, amarillo, puede ser fuertemente sobreenfriado, habiéndose llegado a realizar estudios en él a  $-110^{\circ}C$ , sin que cristalizara.

A medida que se aumenta la temperatura, el color del líquido se oscurece, debido al aumento de la disociación homolítica, aunque se mantiene diamagnético hasta el P.E. En este punto ( $21,3^{\circ}C$  a 1 atm.) el líquido contiene 0.13 % de  $NO_2$ . El rango de estabilidad del líquido termina en el punto crítico, con  $T_c$  :  $158,2^{\circ}C$ ;  $P_c$  99,96 atm. y  $V_c$  : 166,3 cc/mol.

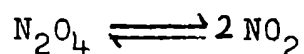
A la presión atmosférica el líquido tiene una densidad considerablemente menor a la del sólido (ca. 1,5 g/cc a  $0^{\circ}C$ ), una constante dieléctrica baja ( $\epsilon=2,4$ ) y una conductancia muy baja ( la conductancia específica a  $17^{\circ}C$  es aproximadamente  $\kappa=2,36 \times 10^{-13} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Esto nos indica que el líquido no está ionizado ni puede ser considerado como un solvente ionizante.

#### Equilibrios en el $N_2O_4$ líquido y gaseoso.

I. Tanto en fase líquida como gaseosa, el tetróxido de di-nitrógeno está en equilibrio con la especie monomérica  $NO_2$  de color castaño intenso:



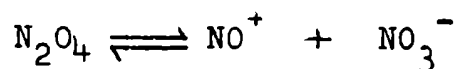


Este equilibrio fué uno de los primeros ejemplos de disociación homolítica conocida y estudiada.

Dado que el dióxido de nitrógeno contiene un número impar de electrones y es, por lo tanto, paramagnético, el cambio en el equilibrio debido a cambios de temperatura puede ser seguido fácilmente por medidas de la susceptibilidad magnética de la mezcla en equilibrio. También puede realizarse el estudio espectrofotométricamente, debido a las diferencias en los espectros de absorción del monómero y el dímero. Los resultados obtenidos por ambos métodos indican que la constante de equilibrio  $K = [\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4]$  para la reacción de disociación homolítica en fase líquida, es del orden de  $1.0 \times 10^{-6}$  g/cc a  $20^\circ \text{C}$ . Es decir, que la concentración de  $\text{NO}_2$  en la fase líquida es muy pequeña.

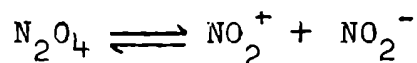
En cambio, en la fase vapor esta disociación se hace muy marcada. En el punto de ebullición, el vapor contiene 16,1 % en peso de  $\text{NO}_2$ , y es castaño. A medida que aumenta la temperatura, aumenta también la proporción de monómero, y a  $150^\circ \text{C}$  la disociación es total y el vapor es prácticamente negro.

II. Aparte del equilibrio de disociación homolítica, los estudios de la química del  $\text{N}_2\text{O}_4$  líquido han demostrado que existe también la posibilidad del equilibrio de disociación heterolítica, o ionización:



Esta ionización se produce en muy pequeña escala, como lo evidencia la baja conductancia específica del líquido. Sin embargo, su existencia fué confirmada muy elegantemente por Clusius y Vecchi (6) quienes demostraron que cuando se disuelve nitrato de tetrametilamonio marcado,  $[(Me)_4N]N^{15}O_3$  en  $N_2O_4$ , el intercambio de  $^{15}N$  es completo.

III. Algunas reacciones del  $N_2O_4$  líquido con compuestos orgánicos, indican la posibilidad de que esta sustancia sea capaz de disociarse de acuerdo al equilibrio :



Sin embargo, la existencia de este equilibrio no ha podido ser confirmado rigurosamente.

#### Ionización en solventes de alta constante dieléctrica.

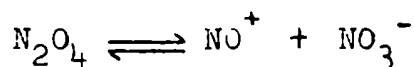
Aunque, como ya indicáramos, el grado de ionización del  $N_2O_4$  líquido es muy pequeño, este proceso se ve favorecido cuando se utilizan solventes de alta constante dieléctrica, debido a la reducción de las fuerzas interiónicas. En nitrometano ( $\epsilon=37$ ), la conductividad aumenta un millón de veces, siendo del orden de  $10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; en dietilnitrosamina la ionización es mayor, resultando una conductancia específica de  $\sim 3,5 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , mientras que en ácido nítrico puro la disociación es prácticamente completa (7). En este medio,

los espectros Raman indican que la especie  $N_2O_4$  está ausente, y la línea más fuerte ( $2240\text{ cm}^{-1}$ ) puede ser atribuida al ión  $NO^+$ .

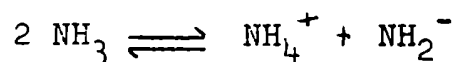
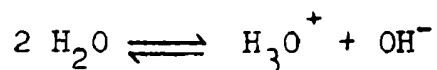
El  $N_2O_4$  como base para un sistema de solventes.

Addison y sus colaboradores estudiaron un gran número de reacciones en  $N_2O_4$  líquido considerando a éste como base de un sistema de compuestos análogo al sistema amoníaco o al sistema agua. Este punto de vista puede considerarse la clave para interpretar gran parte de la química del  $N_2O_4$ .

El equilibrio de disociación heterolítica ya mencionado,

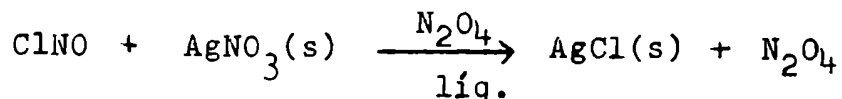


se consideró análogo a la autoionización de otros solventes, p.ej.,

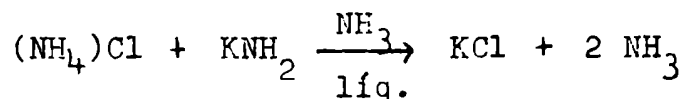
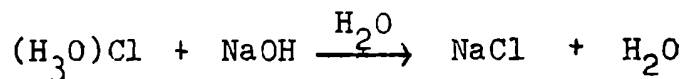


De acuerdo a esta idea, las sustancias que provean grupos  $NO^+$  se comportan como ácidos en  $N_2O_4$ , y las que provean iones  $NO_3^-$  como bases. O sea, que un ácido típico en este sistema sería el  $ClNO$ , mientras que  $[Et_2NH_2]NO_3$  actuará como base.

Una solución de  $ClNO$  en  $N_2O_4$  líquido reacciona con  $NO_3Ag$  sólido:



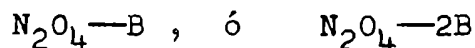
y esta reacción es una típica neutralización, análoga a las siguientes reacciones de los sistemas  $H_2O$  y  $NH_3$  :



En el sistema de solventes del  $N_2O_4$  resulta de especial interés el estudio de la formación de compuestos con bases de Lewis, y la formación de sales complejas con sustancias inorgánicas.

#### Formación de compuestos.

Existe en la literatura bastante información sobre la formación de compuestos en mezclas líquidas de  $N_2O_4$  con aminas terciarias, éteres, nitrilos, etc. Estos compuestos han sido estudiados por los métodos clásicos de crioscopia, conductividad, etc., pero no se han completado las investigaciones sobre su estructura (8). En general, estos compuestos tienen la fórmula:



La discusión detallada de la estructura de todos los aductos es, en general, especulativa, pero en el caso restringido de las bases de Lewis más fuertes, las evidencias favorecen a los aductos iónicos. Por ejemplo, Comyns (9) (10) demostró la existencia de complejos iónicos entre aminas terciarias y

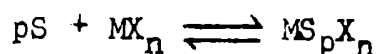
$N_2O_4$  por titulación conductimétrica. Las fórmulas propuestas son esencialmente las de cationes nitrosonio estabilizados por las bases:



Es decir, que la formación de compuestos de este tipo puede considerarse como un ejemplo de la formación de  $NO_3^-$  por la eliminación continua de  $NO^+$  como catión complejo.

Recientemente, se ha ofrecido un enfoque distinto de este mismo problema, que permite generalizar la interpretación de las reacciones al caso de bases de Lewis débiles. Se trata del modelo de coordinación propuesto por Drago y colaboradores para el estudio del comportamiento de diversos solutos en solventes no acuosos (11). Esquemáticamente, esta teoría propone que la fuerza donora o aceptora de las moléculas de solvente, y su poder solvatante, son las propiedades que, en primera aproximación, determinan la naturaleza de las especies que el soluto forma en solución.

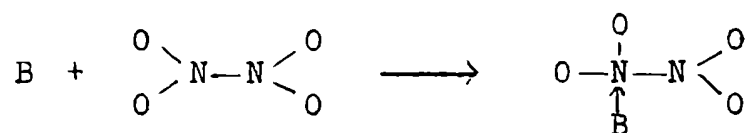
El primer paso, al aplicar este modelo, consiste en formar un aducto ácido-base de Lewis entre soluto y solvente, que podemos esquematizar, para un solvente donador  $\underline{S}$  y un soluto ácido  $MX_n$  como:



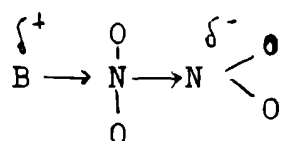
El segundo paso consiste en examinar el compuesto de adición

para determinar qué reacciones posteriores pueden tener lugar. Evidentemente, la naturaleza de estas reacciones posteriores dependerá del balance energético de las interacciones soluto-solvente.

En el caso particular aquí considerado, el aducto inicial formado por las bases y el  $N_2O_4$  puede formularse como:



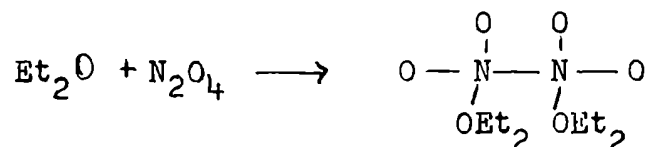
La unión entre la base y el  $N_2O_4$  en el aducto tiene una apreciable contribución iónica. Cuando  $B$  es un donador fuerte, el aducto está bastante polarizado:



y una segunda molécula de base puede atacarlo para dar  $B_2NO_2^+ + NO_2^-$ . Como  $NO_2$  es un potente agente oxidante y  $NO_2^-$  un agente reductor, se produce rápidamente el pasaje a  $B_2NO^+ + NO_3^-$ .

Para donores muy fuertes, una sola molécula de base puede causar la ionización llevando al producto final  $B \cdot NO^+ + NO_3^-$ .

Cuando la base es un donador débil, no existe una gran carga formal negativa sobre el segundo nitrógeno, y en ese caso ambos átomos de N del  $N_2O_4$  pueden actuar como aceptores:

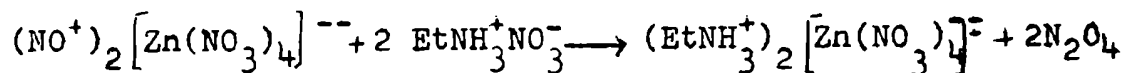


El modelo de coordinación ofrece así una explicación para la formulación de los productos de reacción tanto de bases fuertes como débiles con el  $\text{N}_2\text{O}_4$ , lo cual no ocurre con el concepto de sistema de solventes, que sólo se aplica en los casos en que hay ionización, por la presencia de solutos fuertemente básicos.

#### Formación de sales complejas.

Existe un cierto número de complejos formados por el  $\text{N}_2\text{O}_4$  con sustancias inorgánicas, algunos conocidos desde hace tiempo, otros solo recientemente estudiados (especialmente por Addison y col.), la naturaleza de los cuales ayuda a aclarar la ionización en el sistema del  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Entre los más cuidadosamente estudiados se encuentra el producto de la reacción entre  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ . La reacción de este compuesto con solventes orgánicos (p.ej., éter etílico) es vigorosa y completamente diferente de las de sus componentes. Se ha demostrado, que el compuesto puede ser formulado como  $(\text{NO}^+)_2 [\text{Zn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  (12). El anión es formalmente análogo a los iones  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{--}$  y  $\text{Zn}(\text{NH}_2)_4^{--}$  en los sistemas agua y amoníaco. La electrólisis de soluciones de este compuesto en nitrometano demuestra la presencia del ión  $\text{NO}^+$ . Por otro lado, es posible obtener otras sales del ión tetranitratocincato por reacciones

de metátesis tales como:



Esta es una típica reacción ácido-base en el sistema de solventes del  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

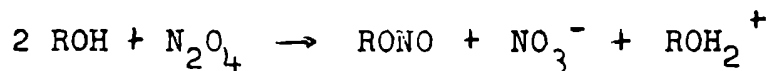
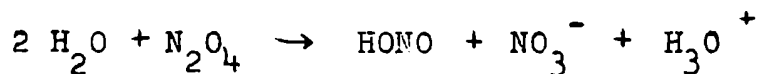
Un comportamiento similar se observa con el nitrato de uranilo, que forma un compuesto de fórmula  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ . Esta sustancia puede considerarse como la sal de nitrosonio del ión trinitratouranilo, es decir,  $\text{NO}^+ [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  (12). Addison y Logan (13) indican que el  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  anhidro reacciona con una mezcla de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y acetato de etilo dando un compuesto volátil de fórmula  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ . El espectro infrarrojo y las propiedades magnéticas de este compuesto indican que la fórmula más probable  $\text{NO}^+ [\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$ . Este compuesto es especialmente interesante debido a que su estabilidad es mucho mayor que la del compuesto de Zn descrito anteriormente. La formación de estos complejos configura un ejemplo de la formación de sales de nitrosonio por eliminación del ión  $\text{NO}_3^-$  como anión complejo.

Todas las reacciones hasta aquí expuestas señalan la tendencia del  $\text{N}_2\text{O}_4$  a ionizarse dando las especies  $\text{NO}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ , e indican que los factores que facilitan dicha ionización son: solventes de alta constante dieléctrica y fuerte poder ionizante; solutos que por eliminación de  $\text{NO}_3^-$  para formar



aniones complejos producen  $\text{NO}^+$  libre; solutos que por coordinación estabilizan el catión.

Por supuesto, la ionización es con frecuencia solo incipiente y podemos considerar más correctamente que se han formado pares iónicos en lugar de iones separados. A menudo se producen reacciones secundarias que llevan a cambios mucho más profundos que los que produciría la simple ionización. Así, el agua y el alcohol son solventes de alta constante dieléctrica, pero la reacción no se detiene con la formación de los iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}^+$ , sino que la ionización es rápidamente seguida por reacciones secundarias que resultan finalmente en una nitrosación:

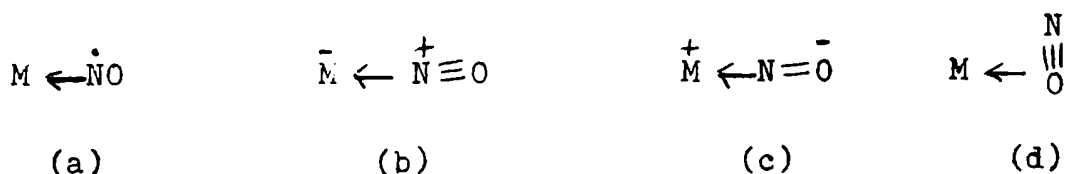


Estas reacciones pueden considerarse como ejemplos adicionales de ionización del  $\text{N}_2\text{O}_4$ , favorecida por la alta constante dieléctrica del medio y por continua eliminación de iones  $\text{NO}^+$ .

## II. Complejos metálicos que contienen el grupo NO (14).

Se conoce un número bastante grande de complejos conteniendo el grupo NO como ligante, siendo en casi todos los casos el N el átomo donador.

Los posibles modos de combinación son:



En el tipo (a) el NO dona un par electrónico al metal, originando compuestos paramagnéticos debido a la presencia del electrón no apareado del NO.

El tipo (a) se transforma en (b) cuando el electrón no apareado del orbital p del nitrógeno se aparea con un electrón d del metal para dar una unión de tipo  $\pi$ . También puede considerarse que se llega al modo (b) de combinación por donación previa del electrón no apareado al metal, dejando un ión nitrosonio que actúa luego como ligante normal, donando un par electrónico.

El tipo (c) involucra la donación de un electrón del metal al grupo NO, actuando luego el ión  $\text{NO}^-$  como un ligante común.

En el tipo (d) la coordinación no se produce a través del átomo de N; los electrones del metal, y los electrones  $\pi$  de la unión múltiple N-O interactúan, resultando un compuesto tipo  $\pi$ . Un ejemplo de este tipo de unión se presenta en el compuesto  $[\text{Co}(\text{NO})\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ , cuya estructura fué estudiada por Alderman y col. (15).

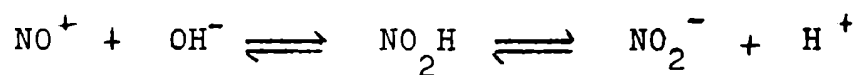
Sin embargo, los datos cristalográficos obtenidos por dichos autores, son parciales y por lo tanto no constituyen una prueba definitiva.

En la mayoría de los compuestos la unión se produce

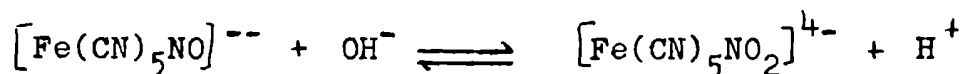
según el esquema (b). Normalmente, los compuestos de coordinación contienen solo un grupo NO; solo pueden esperarse compuestos dinitrosilos en el caso de que el estado de valencia más estable del metal involucre dos electrones d no apareados. Tal es el caso del compuesto  $(R_2NCS)_2Cr(NO)_2$ . Es evidente que, en el caso de usar en lugar de NO una fuente de iones NO, la coordinación se producirá directamente sin pasar por la etapa previa de donación de un electrón al metal.

Complejos aniónicos conteniendo el grupo NO.

Los ejemplos más conocidos son los nitrosil-pentaciano complejos, el más común de los cuales es el ión nitroprusiato  $[Fe(CN)_5NO]^{--}$ . Los elementos Ru, Mn y Mo forman iones análogos. El grupo nitrosonio, que en solventes hidroxílicos sufre el proceso de hidrólisis descrito por:



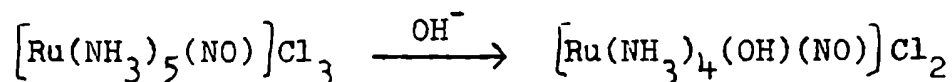
se estabiliza por coordinación de tal forma que el ión  $NO_2^-$  sólo se forma en soluciones alcalinas:



Complejos catiónicos que contienen el grupo NO.

Aparte de los complejos de Co del tipo  $[Co(NH_3)_5NO]X_2$ , en los cuales se ha postulado la presencia del grupo  $NO^+$ ,

pueden citarse varios derivados del Ru tales como  $[\text{Ru}(\text{Cl})\text{NO}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Ru}(\text{OH})\text{NO}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Ru}(\text{en})_2(\text{NO})\text{Cl}]\text{I}_2$ , etc. Todos ellos son moderadamente estables. La conversión del grupo NO en ión  $\text{NO}_2^-$  en solución alcalina, arriba descripta en conexión con los nitrosil-pentaciano complejos, no se observa en los complejos de Ru. Al trabajar con álcalis se produce la coordinación del ión  $\text{OH}^-$ :



y los grupos NO y  $\text{OH}^-$  pueden coexistir en el mismo complejo sin interacción (16).

La espectrografía infrarroja como elemento de diagnóstico en el estudio de complejos nitrosilos.

Los resultados de numerosos estudios realizados en los últimos años permiten utilizar la espectrografía IR como método de diagnóstico para determinar la forma en que el grupo NO está unido a un ión metálico.

En el óxido nítrico gaseoso, la frecuencia debida al estiramiento del grupo NO aparece en  $1876 \text{ cm}^{-1}$  (17); al perder la molécula un electrón y transformarse en el ión nitrosonio libre, se produce una variación en la posición de la banda. Compuestos del tipo nitrosonio iónico absorben en la zona de los  $2220 \text{ cm}^{-1}$ . Se puede asociar este corrimiento hacia mayores números de onda con un aumento en la energía de la unión

N-O, producido por la pérdida del electrón no apareado del orbital antiligante de la molécula. En complejos metálicos, sabemos ya que el grupo NO puede actuar como  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}^-$ , ó NO. A partir de los espectros IR de una gran cantidad de complejos nitrosilos, Lewis y colab. demostraron que la frecuencia de estiramiento del catión  $\text{NO}^+$  aparece en el rango 1940 - 1575  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que para la especie aniónica  $\text{NO}^-$  la banda se observa entre 1200 y 1040  $\text{cm}^{-1}$  (18).

El amplio rango de frecuencias correspondientes al estiramiento N-O en el grupo nitrosonio ( $\text{NO}^+$ ) coordinado, debe atribuirse a la sensibilidad de dicha vibración respecto a variaciones en la intensidad de la unión  $\text{M}-\text{NO}^+$ .

#### El grupo nitrato como ligante y su estudio por espectrografía IR.

Los aniones de todos los oxiácidos tienen propiedades donoras aunque en grado muy diferente. Se ha afirmado en algunas oportunidades que el ión nitrato no actúa como ligante, pero en realidad lo hace cuando se trabaja en condiciones de equilibrio favorables, y se elimina del medio de reacción otros grupos que pueden competir con el nitrato como ligante (19). Jörgensen describió con todo detalle la preparación de sales de nitrato pentamino Co(III), y posteriormente obtuvo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$ , a fines del siglo pasado (20), (21).

Posteriormente, se ha informado de la preparación de un gran número de compuestos de coordinación que contienen al ión nitrato como ligante. En la mayoría de los casos el nitrato actúa como ligante unidentado, pero recientes trabajos han demostrado que puede también actuar como ligante bidentado y como puente (22), (23).

Gatehouse y colab. (24) estudiaron los espectros IR de un cierto número de compuestos de coordinación conteniendo el grupo nitrato, a fin de determinar las diferencias entre el espectro del nitrato iónico y el coordinado. El ión nitrato pertenece al grupo puntual  $D_{3h}$ , pero en complejos donde el grupo nitrato está unido covalentemente a través de un oxígeno, la simetría disminuye y el nitrato coordinado pertenece al grupo puntual  $C_{2v}$ . Se produce así un aumento de absorciones activas en el IR, que posibilita la diferenciación por espectrografía IR entre el ión  $NO_3^-$  y el grupo  $-O-NO_2$  coordinado. La Tabla I muestra las frecuencias de absorción observadas para los distintos modos de vibración del ión nitrato, y las asignaciones correspondientes (de acuerdo a ref. 24).

Mizushima y Quagliano observaron que la frecuencia prohibida<sup>1</sup> aparece en el espectro IR de algunos compuestos que tienen el ión nitrato fuera de la esfera de coordinación. Atribuyen este hecho a una deformación del ión debida al campo del cristal (25). De acuerdo a los datos de Gatehouse, dicha

frecuencia de la región de los  $1050 \text{ cm}^{-1}$  aparece débilmente en todos los compuestos estudiados que contienen al ión  $\text{NO}_3^-$ .

TABLA I

Inact. IR	$\nu_1$	$1050 \text{ cm}^{-1}$	estiramiento N-O
activa	$\nu_2$	831	deformación $\text{NO}_2$
activa	$\nu_3$	1390	estiram. asimétrico $\text{NO}_2$
activa	$\nu_4$	720	oscilación en el plano

En la Tabla II se indican los valores correspondientes al grupo nitrato coordinado (ref. 24).

Se puede observar que la frecuencia del estiramiento N-O varía considerablemente al pasar del grupo nitrato unido electrostáticamente al mismo grupo unido covalentemente. En efecto, del valor  $1050 \text{ cm}^{-1}$  observado en nitratos iónicos se produce un corrimiento hasta  $854 \text{ cm}^{-1}$  en el nitrato de metilo, que se supone netamente covalente. El hecho de que en complejos metálicos se observen valores intermedios entre ambos extremos, se puede considerar como una indicación de la existencia de contribuciones iónicas del tipo  $\overset{\dagger}{\text{M}}-\text{NO}_3^-$ ; dicho en otras palabras, el recubrimiento entre el orbital del oxígeno del grupo  $-\text{O}-\text{NO}_2$  y aquel del átomo metálico, es menor que en

---

 TABLA II
 

---

Activa IR	$\nu_1$	1290-1253 $\text{cm}^{-1}$	estiram. simétrico $\text{NO}_2$
activa	$\nu_2$	1034- 970	estiramiento N-O
activa	$\nu_3$	no se obs. (i)	deformación $\text{NO}_2$
activa	$\nu_4$	1531-1481	estiram. asim. $\text{NO}_2$
activa	$\nu_5$	no se obs. (i)	oscilación en el plano
activa	$\nu_6$	800- 781 (ii)	oscilac. fuera del plano

En derivados de Pd(II) y Pt(II) se observa una banda en aprox.  $900 \text{ cm}^{-1}$  no asignada hasta el momento (24).

(i) Addison y Gatehouse indican las frecuencias  $\nu_3 \sim 739$  ;  $\nu_5 \sim 760$ , observadas en nitratos anhidros que contienen el grupo -O- $\text{NO}_2$  (26).

(ii) Bannister y Cotton indican que el rango debería extenderse a  $820\text{-}780 \text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo a los resultados obtenidos para una serie de compuestos de tipo  $\text{M}(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{NO}_3)_2$ , (M : Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)), en todos los cuales la banda correspondiente a  $\nu_6$  aparece algo debajo del rango propuesto por Gatehouse (27).

---



el caso de una unión covalente fuerte.

Además del corrimiento de esta banda hacia la zona de menores energías, la presencia de fuertes bandas de absorción en las zonas 1530-1480 y 1290-1250  $\text{cm}^{-1}$  configuran la evidencia de la presencia del grupo nitrato coordinado al átomo metálico.

Respecto a la posibilidad de que el grupo nitrato actúe como bidentado o como puente, Cotton y colab. señalaron que el estudio del número y posición de las bandas del espectro IR de los compuestos no permite distinguir entre el grupo nitrato coordinado como ligante mono- ó bidentado (28). Un ejemplo interesante se presenta con el compuesto  $\text{Co}(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{NO}_3)_2$ , que exhibe las frecuencias características del grupo nitrato coordinado. En base a este hecho se concluyó que el nitrato estaba coordinado por un átomo de oxígeno y que el compuesto tenía estructura tetraédrica (27). Una posterior determinación estructural demostró que cada grupo nitrato estaba unido al átomo central por dos oxígenos (22).

Recientemente Carlin y colab. estudiaron un cierto número de complejos de Mn(II), Co(II), Ni(II) y Cu(II), del tipo  $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2$ . Encontraron que todos ellos presentan las bandas de absorción IR correspondientes al grupo nitrato coordinado, pero llegaron a la conclusión de que el grupo actúa como bidentado, basándose en el estudio de los espectros electrónicos de los complejos en el rango 3,000 - 20,000 Å, y en medidas del momento magnético de los mismos (23).

## CAPITULO I

### LA REACCION ENTRE EL TETROXIDO DE DINITROGENO Y EL ION TETRAMINPLATINO (II).

Existen diversas indicaciones en la bibliografía sobre la obtención de un nitrato-nitrosil derivado del ión tetraminplatino(II). Cernjaev y colaboradores (29) señalaron que al tratar  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  con ácido nítrico concentrado, se obtiene 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. Dichos autores formularon el compuesto azul como un derivado de platino(IV) conteniendo el ión  $\text{NO}^-$ . Anteriormente, Keefoed (30) preparó un compuesto de fórmula  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NO}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{NO}_3\text{H}$ . Hadow (31) y Gerdes (32), por otro lado, señalaron la obtención de un compuesto azul por acción de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}_3$  sobre el nitrato de tetraminplatino(II), mientras que Cleve (33) lo obtuvo por pasaje de vapores nitrosos a través de una solución de sulfato de tetraminplatino(II). Recientemente, Eskenazi (34) obtuvo, por acción de ácido nítrico concentrado a una temperatura de  $40^\circ \text{C}$  sobre  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ , un compuesto azul cuyos espectros infrarrojos y análisis permiten suponer que se trata de una mezcla de un compuesto nitrosilo de platino(II) que contiene los grupos  $\text{NO}^+$ ,  $-\text{ONO}_2$  y  $\text{NH}_3$  coordinados, y un com-

plejo de Pt(IV) que contiene los grupos  $-\text{ONO}_2$  y  $\text{NH}_3$  coordinados.

Estos antecedentes, y las propiedades del  $\text{N}_2\text{O}_4$  como medio de reacción, descritas en la Introducción, sugirieron la posibilidad de sintetizar nitrato-nitrosilo derivados del ión  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  utilizando el  $\text{N}_2\text{O}_4$  como fuente de iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}^+$ .

I. Acción del tetróxido de dinitrógeno sobre el nitrato de tetraminplatino(II) monohidrato.

a) En ausencia de solvente.

Al suspender la muestra de nitrato de tetraminplatino(II) monohidrato en  $\text{N}_2\text{O}_4$  líquido, se obtiene rápidamente un producto azul, estable al aire, diamagnético. El compuesto es soluble en agua dando una solución levemente azulada. Al llevar a seco esta solución se obtiene un sólido blanco amarillento, cuyo espectro infrarrojo coincide con el del  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  original.

El espectro infrarrojo del compuesto azul (Fig. 1, b, c, Tabla III) muestra los siguientes aspectos significativos:

- a) las bandas de absorción correspondientes al grupo  $\text{NH}_3$  coordinado inalteradas respecto al complejo original (35).
- b) una intensa banda de absorción en la zona de ca. 1785

$\text{cm}^{-1}$ , atribuible a la frecuencia del estiramiento N-O del grupo  $\text{NO}^+$  coordinado,

- c) las bandas de absorción características del ión nitrato libre,
- d) la presencia de bandas de absorción correspondientes al grupo nitrato coordinado,  $-\text{ONO}_2$ .

La figura 1 (curva a) muestra el espectro infrarrojo del nitrato de tetraminplatino(II) monohidrato a efectos de comparación.

Los análisis de distintas muestras azules señalan en todos los casos una relación N:Pt del orden de 8 : 1.

Se puede demostrar que la solución acuosa del compuesto azul contiene el grupo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ , pues al neutralizar esta solución con carbonato de sodio y luego agregar cloroplatinato(II) de potasio,  $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$ , se obtiene precipitado verde de sal de Magnus,  $[\text{Cl}_4\text{Pt}][\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$  (IR fig.1,d,Tabla II) Es interesante señalar que si la precipitación se efectúa sin neutralizar previamente la solución, se obtiene un precipitado púrpura, cuyo espectro infrarrojo (fig.1,e,Tabla III) presenta una débil banda en  $1780 \text{ cm}^{-1}$ , atribuible al ión  $\text{NO}^+$  coordinado.

El compuesto azul puede ser reprecipitado de sus soluciones acuosas por agregado de ácido nítrico concentrado.

- b) En presencia de solventes no acuosos.

La reacción entre el  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{N}_2\text{O}_4$  se

efectuó en presencia de tetracloruro de carbono,  $\text{Cl}_4\text{C}$ , y de acetonitrilo,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , dos solventes cuyo poder ionizante y fuerza donora son considerablemente diferentes, a fin de determinar si la variación en dichas propiedades afectaba la naturaleza del producto de reacción.

En ambos casos, los resultados fueron análogos: se obtuvo un producto azul con espectros infrarrojos (Tabla III) y propiedades químicas en un todo análogas a las del compuesto obtenido en ausencia de solventes. La reacción en acetonitrilo fué aparentemente algo más rápida que en tetracloruro de carbono, siendo esta la única diferencia que pudo observarse.

Acción del tetróxido de dinitrógeno sobre el cloruro de tetraminplatino(II) monohidrato.

La reacción sigue un esquema formalmente análogo al descrito en el punto I, pero la presencia del ión cloruro complica los resultados ya que se produce competencia entre dicho ión y el ión nitrato como ligantes y como aniones unidos electrostáticamente al catión complejo.

a) En ausencia de solventes.

El producto obtenido al hacer reaccionar el cloruro de tetraminplatino(II) monohidrato con  $\text{N}_2\text{O}_4$  es de color celeste, variando la intensidad del color en distintas muestras preparadas.

La sustancia es soluble en agua, y de la solución es posible obtener por agregado de cloroplatinato(II) de potasio un precipitado púrpura, idéntico al obtenido cuando se parte de nitrato de tetraminplatino(II), y cuyo espectro infrarrojo denota nuevamente la presencia de una débil banda de absorción en la zona de  $1780\text{ cm}^{-1}$ . También se puede obtener precipitado de sal verde de Magnus si se neutraliza con carbonato de sodio la solución previamente al agregado del cloroplatinato(II) de potasio.

La solución acuosa del compuesto azul deja, al ser evaporada, un residuo blanco-amarillento cuyo espectro IR resulta completamente análogo al de la sustancia blanca obtenida, por igual tratamiento, a partir de nitrato de tetraminplatino(II).

Los análisis de diversas muestras señalan cantidades variables de Cl y N siendo en todos los casos el porcentaje de cloro obtenido notablemente inferior al esperado. (Una de las muestras analizadas dió resultado negativo al investigar la presencia de cloro presente como ión cloruro, y su relación N : Pt fué del orden de 7,5 : 1. Otra muestra, que luego del tratamiento con  $\text{N}_2\text{O}_4$  dió intenso precipitado de  $\text{ClAg}$  al tratar con nitrato de plata en solución, fué tratada nuevamente con  $\text{N}_2\text{O}_4$  luego de lo cual sólo dió leve opalescencia frente al nitrato de plata).

Los espectros infrarrojos de las diversas muestras (Fig.

2, curvas b y c, Tabla III) presentan, aparte de las bandas de absorción correspondientes al grupo amoníaco inalteradas, una banda de intensidad mediana a fuerte en la zona de  $1730\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al ión  $\text{NO}^+$  coordinado, y las bandas de absorción correspondientes a los grupos nitrato iónico y coordinado, estas últimas con intensidad variable. Es interesante hacer notar que aquellas muestras que presentan bandas de absorción correspondientes al grupo nitrato coordinado de intensidad mediana a fuerte, son las que, al ser analizadas, dan mayores porcentajes de cloro presente como ión cloruro no coordinado.

La figura 2, curva a muestra el espectro infrarrojo del cloruro de tetraminplatino(II) monohidratado a efectos de comparación.

b) En presencia de solventes no acuosos.

La reacción, efectuada en presencia de acetonitrilo y de tetracloruro de carbono, produce en ambos casos muestras de color verde azulado. Los espectros infrarrojos de tales muestras (Fig. 2,d,e,Tabla III) presentan las mismas características que los de los productos obtenidos en ausencia de solventes.

### III. Acción del tetróxido de dinitrógeno sobre el cloruro de tetraminplatino(II) anhidro.

Dada la imposibilidad de obtener el nitrato de tetramin-

platino(II) anhidro, los ensayos se efectuaron sobre el correspondiente cloruro.

a) En ausencia de solventes.

El tratamiento de la muestra con  $N_2O_4$  produce una sustancia pardo-amarillenta que en atmósfera húmeda pasa rápidamente a amarillo-verdoso. Dicha sustancia es poco soluble en agua fría, pero se disuelve en caliente. De la solución es posible precipitar la sal verde de Magnus por agregado de cloroplatinato(II) de potasio, y el agregado de acetona produce precipitado blanco-amarillento cuyo espectro infrarrojo y análisis indican que se trata del cloruro de tetraminplatino original. Los espectros infrarrojos de la muestra pardo-amarillenta permiten suponer que se trata del producto original con algo de tetróxido de dinitrógeno adsorbido.

b) En presencia de solventes no acuosos.

El comportamiento de las muestras anhidras varía en función del solvente utilizado. En presencia de acetonitrilo, se obtiene una sustancia verde-azulada aparentemente homogénea, cuyo espectro infrarrojo, que presenta la banda de absorción correspondiente al grupo  $NO^+$  coordinado, es muy semejante al obtenido cuando se trabaja con el cloruro de tetraminplatino monohidratado en el mismo solvente.

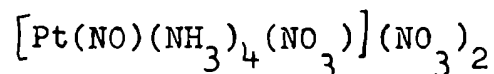
Por el contrario, cuando se trabaja en presencia de tetra-



cloruro de carbono, no se obtienen muestras homogéneas, sino mezclas de un producto verde y otro pardo-amarillento. Los espectros infrarrojos de estas muestras presentan débiles bandas de absorción en la zona del  $\text{NO}^+$ , favoreciendo así la idea de que, pese al tratamiento prolongado, la reacción es incompleta.

#### Discusión de los resultados.

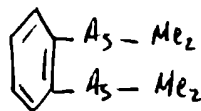
Tanto los resultados de los análisis químicos como la evidencia aportada por los espectros infrarrojos indican que el producto azul obtenido por reacción entre el nitrato de tetraminplatino(II) y el tetróxido de dinitrógeno, puede formularse como un nitrato de nitrosil-tetramin-nitrato-platino(II) :



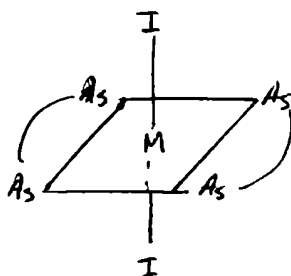
Este compuesto puede ser considerado como un derivado formalmente 6-coordinado de Pt(II).

La teoría del campo ligante predice, para derivados 6-coordinados de un ión metálico de configuración  $d^8$ , tal como el Pt(II), un ordenamiento tetragonal debido a la repulsión de los ligantes por el orbital  $d_{z^2}$  lleno del metal. Esto puede ser interpretado en el lenguaje de ligaduras de valencia de la siguiente forma: el Pt(II) tiene ocho electro-

nes  $5d$  no ligantes. Seis de ellos forman una subcapa simétrica cerrada de orbitales  $d_e$ , mientras los dos restantes están casi ciertamente en un orbital  $5d_{z^2}$ . El orbital vacío  $5d_{x^2-y^2}$  apunta en la dirección de los cuatro grupos amoníaco y, junto con un orbital  $6s$  y dos orbitales  $6p$ , formará cuatro uniones  $5d_{x^2-y^2} 6s6p^2$ . Perpendicularmente al plano formado por estas cuatro uniones está el orbital lleno  $5d_{z^2}$ , que ejercerá repulsión sobre dos nuevos ligantes, llevando a un considerable aumento de la longitud de unión y por lo tanto a un ordenamiento tetragonal. Puede considerarse que los dos nuevos ligantes están unidos por enlaces híbridos lineales  $6p6d$  • quizás  $6p7s$ , normales al plano de los otros cuatro ligantes. Estas dos nuevas uniones deberán tener carácter iónico apreciable (36). Estructuras de este tipo han sido propuestas para explicar la forma en que los ligantes están unidos al  $Pt(II)$  y al  $Pd(II)$  en compuestos del tipo  $M(diarsina)_2I_2$  (37), donde diarsina = *o*-fenilen-bis-dimetilarsina



La disposición de los ligantes en estos compuestos es la siguiente:



La distancia M-As en estos compuestos es menor en  $\sim 0,1 \text{ \AA}$  que la longitud de la unión en  $\text{PdAs}_2$  y  $\text{PtAs}_2$ . Esta disminución de la longitud de unión está de acuerdo con la idea de que existe cierto grado de recubrimiento  $d_{\pi} - d_{\pi}$  entre los orbitales  $d_{\varepsilon}$  del ión metálico y los orbitales  $4d$  vacíos del arsénico. Tal efecto delocaliza la carga negativa que existe sobre el ión metálico y así le permite aceptar dos nuevos ligantes a lo largo del eje z. También se han propuesto estructuras de este tipo en cloro-nitrosil complejos preparados por reacción entre diversos complejos 4-coordinados de Pt(II) y cloruro de nitrosilo (38).

En el caso de nitrosil-derivados en que los ligantes primitivamente presentes en el plano no tienen posibilidad de recubrimiento  $d_{\pi} - d_{\pi}$  del tipo presente en las uniones Pt-As arriba descritos, existe otro efecto que puede aumentar la estabilidad del compuesto 6-coordinado. En efecto, el ión nitrosonio,  $\text{NO}^+$ , tiene sus orbitales antiligantes vacíos y por lo tanto puede producirse recubrimiento con orbitales  $d$ , o con híbridos  $dp$  llenos del Pt, situados convenientemente, lo cual se traducirá en una disminución de la densidad electrónica sobre el ión metálico facilitando así la entrada del sexto ligante. Esta situación es enteramente análoga a la que se presenta en los carbonilos metálicos, donde una unión  $\sigma \text{ M}-\text{C}$  débil se ve fortalecida por retrodonación a

través de una unión  $\pi M \rightarrow C$ .

Evidentemente, el orden de la unión N-O debe bajar como resultado del hecho arriba indicado y es de esperar entonces que la frecuencia del estiramiento N-O del grupo  $NO^+$  coordinado será menor que la correspondiente al ión  $NO^+$  ( $2200\text{ cm}^{-1}$ ). En efecto, tal como indicáramos en la introducción, los compuestos que contienen el grupo  $NO^+$  coordinado presentan dicha frecuencia en el rango  $1600-1900\text{ cm}^{-1}$ . Este rango contiene el valor  $1878\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la frecuencia del estiramiento N-O del óxido nítrico libre, lo cual sugiere que el número de electrones donados del metal hacia el grupo NO es, en promedio, alrededor de uno por grupo NO. En nuestro compuesto la frecuencia del estiramiento N-O del grupo  $NO^+$  coordinado se presenta en la zona  $1730-1770\text{ cm}^{-1}$  sugiriendo una considerable contribución del efecto de retrodonación señalado (39).

Respecto a la unión  $Pt-ONO_2$ , puede observarse que la frecuencia del estiramiento N-O del grupo nitrato coordinado se presenta en  $1034\text{ cm}^{-1}$ . Este corrimiento hacia mayores números de onda, respecto de la posición de la banda en nitratos netamente covalentes ( $854\text{ cm}^{-1}$ , ver introducción), indica una importante contribución iónica en la unión, resultado enteramente de acuerdo con lo predicho por la teoría de campo ligante, arriba señalado.

Respecto a los productos celestes obtenidos por tratamiento de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con  $\text{N}_2\text{O}_4$ , tanto los análisis como los espectros infrarrojos indican que los iones  $\text{Cl}^-$  son reemplazados en grado variable por iones  $\text{NO}_3^-$ , produciéndose además competencia entre ambos grupos como ligantes unidos al ión metálico. Al respecto es interesante señalar que aquellas muestras cuyo espectro infrarrojo presenta bandas correspondientes al grupo nitrato de poca intensidad, son las que dan resultado negativo o muy pobre al investigar la presencia de Cl presente como ión  $\text{Cl}^-$  no coordinado. A mayor intensidad de las bandas correspondientes al grupo nitrato coordinado, mayor resulta el porcentaje de Cl presente como ión  $\text{Cl}^-$  no coordinado.

Es de especial interés examinar las reacciones que se producen en presencia de solventes no acuosos. Cuando se trabaja con muestras hidratadas, la reacción con  $\text{N}_2\text{O}_4$  se produce independientemente de la fuerza donora o el poder ionizante de los solventes utilizados. Sin embargo, al trabajar con muestras anhidras, el resultado es completamente distinto; la reacción no se produce al trabajar en ausencia de solventes, o en presencia de solventes como  $\text{Cl}_4\text{C}$ , de baja constante dieléctrica y muy poca tendencia a actuar como donador, pero en cambio, se produce normalmente al trabajar en acetonitrilo,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , un solvente de características tales que permite supo-

ner que será efectivo en promover la disociación heterolítica del  $N_2O_4$ .

Todos estos hechos sugieren que la reacción entre el ión tetraminplatino(II) y el  $N_2O_4$ , involucra los iones  $NO^+$  y  $NO_3^-$  como entidades reaccionantes, siendo favorecida la disociación heterolítica o ionización del  $N_2O_4$  por la presencia de trazas de agua o por un solvente apropiado.

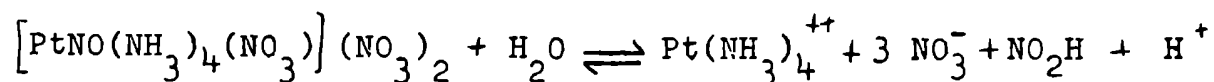
Respecto al comportamiento del compuesto azul en solución acuosa, interesan especialmente los siguientes hechos experimentales:

a) es posible obtener el complejo por adición de ácido nítrico concentrado a la solución acuosa.

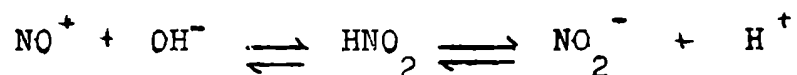
b) la adición de  $[Cl_4Pt]K_2$  a la solución acuosa produce un precipitado púrpura cuyo espectro infrarrojo presenta una débil banda de absorción en  $1780\text{ cm}^{-1}$ , atribuible al grupo  $NO^+$  coordinado.

c) si antes del tratamiento con  $[Cl_4Pt]K_2$  se neutraliza la solución, se obtiene precipitado de sal verde de Magnus  $[Cl_4Pt][Pt(NH_3)_4]$ .

Estas observaciones pueden explicarse postulando un equilibrio en la solución, del tipo :



formalmente análogo al equilibrio:



que se sabe está totalmente desplazado a la izquierda en medio ácido fuerte.

Debemos señalar finalmente que el compuesto azul descrito por Cernjaev y colaboradores (29) y que dichos autores formulan como un derivado de Pt(IV) conteniendo el grupo  $\text{NO}^-$ , fué preparado de acuerdo a la técnica señalada en dicho trabajo, y resultó ser idéntico al nitrato-nitrosil derivado de Pt(II) discutido en este capítulo. Ambos compuestos presentan igual espectro infrarrojo e idénticos diagramas de rayos X.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### Tetróxido de dinitrógeno :

Se obtuvo a partir de nitrato de plomo, por calentamiento en corriente de oxígeno, según una modificación de la técnica descrita en Brauer (40). La fig. 3 muestra un esquema del aparato utilizado.

El nitrato de plomo pulverizado, luego de secarse

varios días en estufa a  $110^{\circ}$  C, se mezclaba con arena seca por el mismo método y se colocaba en el tubo 4. Esta mezcla era calentada en corriente lenta de oxígeno hasta producir desprendimiento gaseoso. El producto castaño-rojizo obtenido, se purificaba y secaba al pasar por  $PbO_2$  y  $P_2O_5$  (tubos 5 y 6) condensándose luego en el tubo de reacción (7) que contenía la muestra, y que se enfriaba con un baño de acetona-nieve carbónica a  $-60^{\circ}$  C.

El tubo 1, conteniendo ácido sulfúrico, se utilizó como agente desecante y como contador de burbujas para regular el flujo de  $O_2$ . El tubo 2 contenía  $Cl_2Ca$ , y el tubo 3  $Cl_2Ca$  y  $NaOH$ , para purificar y secar el oxígeno que llegaba al tubo 4. En el extremo opuesto del tren de reacción, el tubo 8 contenía  $P_2O_5$  y  $Cl_2Ca$  a fin de evitar la presencia de humedad en el tubo de reacción 7.

Nitrato de tetraminplatino (II) monohidratado:

Se obtuvo mediante una modificación de la técnica descrita por Reiset (41) a partir de cloruro de tetraminplatino(II), por precipitación del ión cloruro con la cantidad estequiométrica de nitrato de plata. El precipitado de  $ClAg$  se separó por filtración, previa digestión a ca.  $90^{\circ}$  C. La solución se concentró en medio amoniacal hasta reducir suficientemente su volumen; luego se acidificó con ácido



nítrico y se le agregó diez veces su volumen de una mezcla de acetona y alcohol 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 una hora. Luego de este lapso, se decantó el líquido sobrenadante a través de un filtro buchner, y el precipitado se lavó por decantación tres veces, con porciones de la mezcla acetona-alcohol. Luego se trasvasó al filtro con ayuda de la misma mezcla, lavándolo con acetona y finalmente con éter. Se dejó secar al aire.

Reacción entre el nitrato de tetraminplatino(II) y el  $\text{N}_2\text{O}_4$ :

a) En ausencia de solventes:

Se realizaron varios ataques con diferentes cantidades de muestra, enfriando en todos los casos el tubo de reacción con mezcla acetona-nieve carbónica. Luego de condensar suficiente cantidad de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , se retiraba el baño refrigerante, con lo que se conseguía suspender la muestra en  $\text{N}_2\text{O}_4$  líquido. Inmediatamente el producto originalmente blanco pasaba a azul. Luego de agitar para permitir un mejor contacto de la muestra con el líquido, se arrastraba el exceso de tetróxido de dinitrógeno en corriente de oxígeno. Finalmente, las muestras eran evacuadas al vacío ( $10^{-3}$  mm de Hg). Las muestras se conservaron en desecador sobre hidróxido de potasio.

Análisis

	% Pt	% N
Calculado para $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NO}(\text{NO}_3)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	39.2	22.5
Obtenido	38.01	22.2

Relación N/Pt: 8.1 / 1

El compuesto azul resultó soluble en agua, dando una solución levemente azulada; el color se intensificaba por agregado de ácido nítrico concentrado. La solución acuosa del producto azul dejaba, al ser evaporada a baño maría, un residuo blanco amarillento homogéneo.

Análisis

	% Pt	% N
Calculado para $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	46.1	19.8
Obtenido	45.0	19.1

El agregado de solución de cloroplatinato(II) de potasio a la solución acuosa del compuesto azul, produjo precipitado púrpura que se filtró y lavó con acetona, dejando secar al aire. En otro ensayo, el producto se lavó por decantación con ácido nítrico diluído y luego se secó al vacío. En ambos casos, se obtuvo el mismo sólido púrpura estable al aire, que pudo ser calentado en estufa a 100-110° C sin sufrir alteraciones.

Análisis

Calculado para $[\text{Cl}_4\text{Pt}] [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{N}_2\text{O}_4]$	% Pt	56.0
Calculado para $[\text{Cl}_4\text{Pt}]_3 [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})]_2$		61.05
Obtenido		61.2

A efectos de comparación se efectuó un ataque de sal de Magnus,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$  con  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; el compuesto obtenido demostró ser el producto original inalterado.

b) En presencia de  $\text{Cl}_4\text{C}$  :

Se enfrió el tubo de reacción con baño de hielo-sal, a fin de evitar la solidificación del solvente. Al burbujear el  $\text{N}_2\text{O}_4$  en el tubo de reacción, el solvente se coloreó de azul, luego verde, y finalmente amarillo rojizo, mientras la muestra originalmente blanca pasaba lentamente a azul. Una vez finalizada la reacción, se eliminó el exceso de  $\text{N}_2\text{O}_4$  en corriente de oxígeno, luego se decantó el solvente y la muestra, azul intenso, se secó al vacío.

c) En presencia de acetonitrilo,  $\text{CH}_3\text{CN}$  :

Se siguió la misma técnica que con el tetracloruro de carbono, observándose en este caso una rápida reacción con pasaje de la muestra al azul, sin que se produjera gradación de colores en la fase líquida, que solo se puso algo celeste.

Los ensayos en presencia de solventes se realizaron con pequeñas cantidades de muestra, lo cual impidió realizar análisis de las mismas.

Cloruro de tetraminplatino(II) monohidratado:

Se preparó según la técnica de Keller (42), a partir de ácido hexacloroplatínico obtenido por acción de agua regia sobre platino metálico. La identidad de los productos se verificó por comparación de los espectros IR.

Reacción entre el cloruro de tetraminplatino(II) monohidratado y el  $N_2O_4$ :

a) En ausencia de solventes:

Se siguió una técnica similar a la descrita para el nitrato de tetraminplatino, obteniéndose en los diversos ataques muestras cuyo color variaba entre el verde-azulado y el celeste intenso. Cuando se obtenían muestras de color celeste pálido, un nuevo tratamiento con  $N_2O_4$  intensificaba el color.

Análisis

Calculado para	% Pt	% N	% Cl	N/Pt
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{NO}]\text{Cl}_2$	45.8	19.7	18.9	6/1
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{ClNO}](\text{NO}_3)_2$	39.5	21.6	7.82	7,63/1
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{NO}]\text{Cl}(\text{NO}_3)$	39.5	21.6	7.82	7,63/1
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{ClNO}]\text{Cl}(\text{NO}_3)$	45.8	19.7	18.9	6/1
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{NO}](\text{NO}_3)_2$	40.7	23.3		8/1
Obtenido, ataque 1	37.8	19.14		7,3/1
ataque 2	38.3	20.13	(a)	7,38/1
ataque 3		20.61	5.5 (c) 2.47 (b)	

(a) Cl presente como  $\text{Cl}^- \sim 0$

(b) Cl presente como  $\text{Cl}^-$

(c) Cl total

Las muestras celestes, solubles en agua, producían por agregado de solución de cloroplatinato(II) de potasio precipitado púrpura análogo al obtenido en ensayos semejantes con el derivado del nitrato de tetraminplatino.

b) En presencia de solventes:

La técnica utilizada fué análoga a la descrita para el nitrato de tetraminplatino. Tanto en acetonitrilo como en tetracloruro de carbono, se observó gradación de colores, azul, verde, amarillo rojizo, en la fase líquida, al burbujear el  $N_2O_4$ , obteniéndose en ambos casos muestras verde-azuladas.

Cloruro de tetraminplatino(II) anhidro:

Se obtuvo secando la sal monohidratada en estufa a  $110^\circ C$  hasta constancia de peso.

Reacción entre el cloruro de tetraminplatino(II) anhidro y el  $N_2O_4$ :

a) En ausencia de solventes:

Se trabajó con la técnica ya descrita, obteniéndose muestras de color pardo-amarillento, que al ser dejadas en ambiente húmedo pasaban a amarillo verdoso. Una muestra pardo-amarillenta se disolvió en agua tibia, concentrando algo la solución a baño maría; luego se filtró dejando caer <sup>sobre</sup> acetona, con lo cual se obtuvo un sólido blanco amarillento que se

filtró, lavó con acetona, luego con éter, y finalmente se secó al aire.

Análisis

	% N
Calculado para $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15.89
Obtenido	14.78

b) En presencia de  $\text{Cl}_4\text{C}$  :

A fin de asegurar el resultado de la reacción, se mantuvo el pasaje de  $\text{N}_2\text{O}_4$  a través del tubo de reacción durante aproximadamente 60 minutos, contados desde el momento en que el solvente tomó color rojizo. Pese a tan prolongado tiempo de reacción, el producto obtenido fué una mezcla de una sustancia verde y otra blanco-amarillenta, evidenciando así que la reacción no es completa.

c) En presencia de acetonitrilo :

Se observó gradación de colores en el seno del solvente; al llegar a la etapa amarillo-rojiza, la muestra originalmente blanca pasó a color verde-azulado. La reacción fué relativamente rápida.

Métodos de análisis.

Nitrógeno:

Se determinó disolviendo ca. 0.200 g. de muestra en un balón de destilación que contenía 200 ml. de agua y

3 g. de aleación Devarda, finamente dividida, agregando luego 50 ml. de solución de hidróxido de sodio al 50 %. El amoníaco liberado se destiló recogiénolo sobre ácido clorhídrico 0,1 N valorado, y titulando el exceso por retorno con hidróxido de sodio de igual normalidad, utilizando rojo de metilo como indicador.

Platino:

Se determinó por calcinación, obteniéndose platino metálico. Las muestras provenientes del cloruro de tetraminplatino se descompusieron en general a muy baja temperatura, produciendo salpicaduras, por lo cual los resultados obtenidos pueden estar afectados de error por defecto.

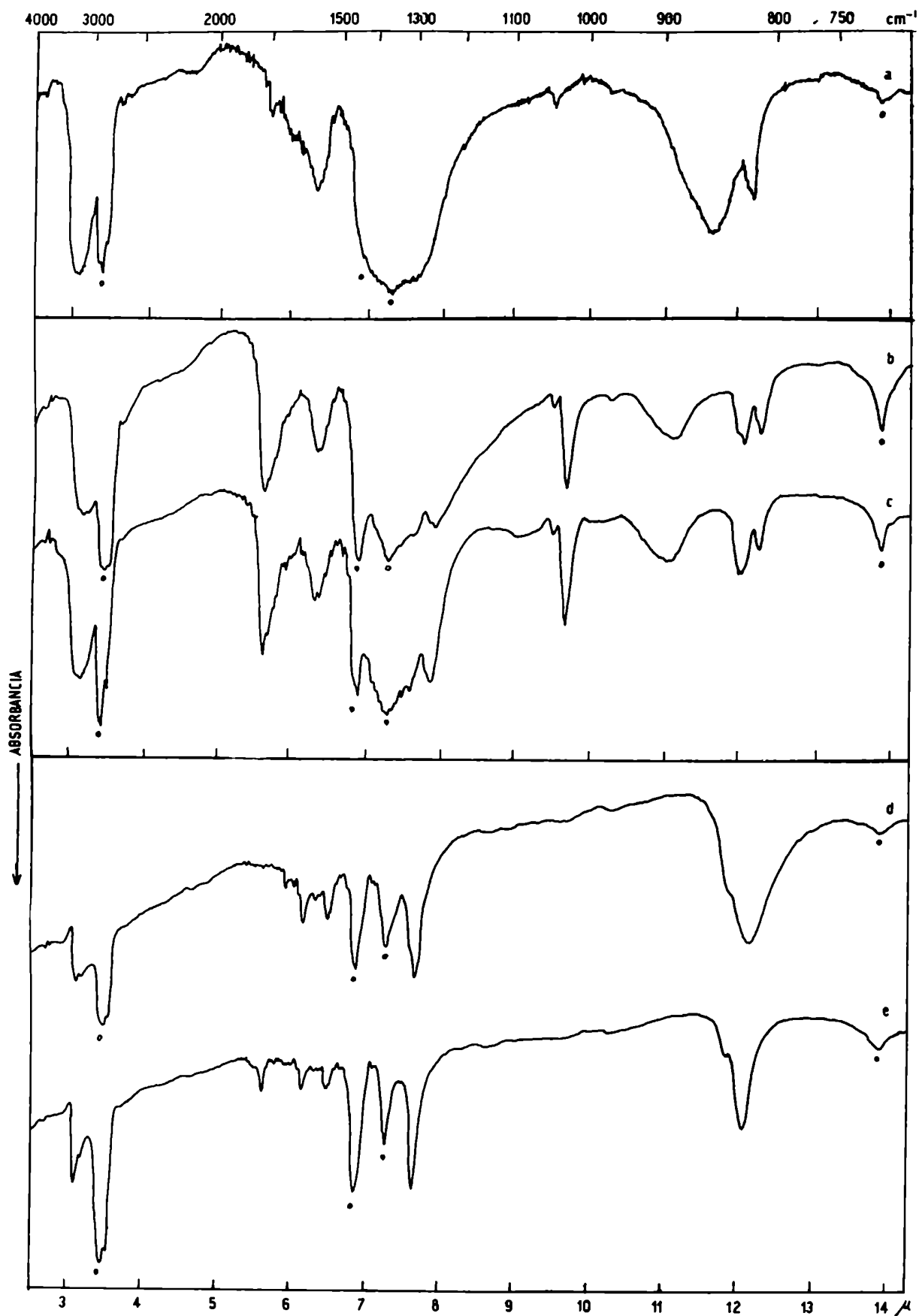
Cloro presente como ión  $\text{Cl}^-$  :

Se determinó gravimétricamente como  $\text{ClAg}$ , precipitando por agregado de solución de nitrato de plata a la solución acuosa del compuesto.

Cloro total :

Se determinó gravimétricamente como  $\text{ClAg}$ , efectuando previamente una disgregación de la muestra con mezcla  $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{K}_2$  1:1, según la técnica indicada por Kolthoff (43).





**FIG. 1** ESPECTROS I.R. DE  $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$  Y SUS DERIVADOS.  
 LOS ASTERISCOS INDICAN LAS ZONAS DE ABSORCION DEL NUJOL.

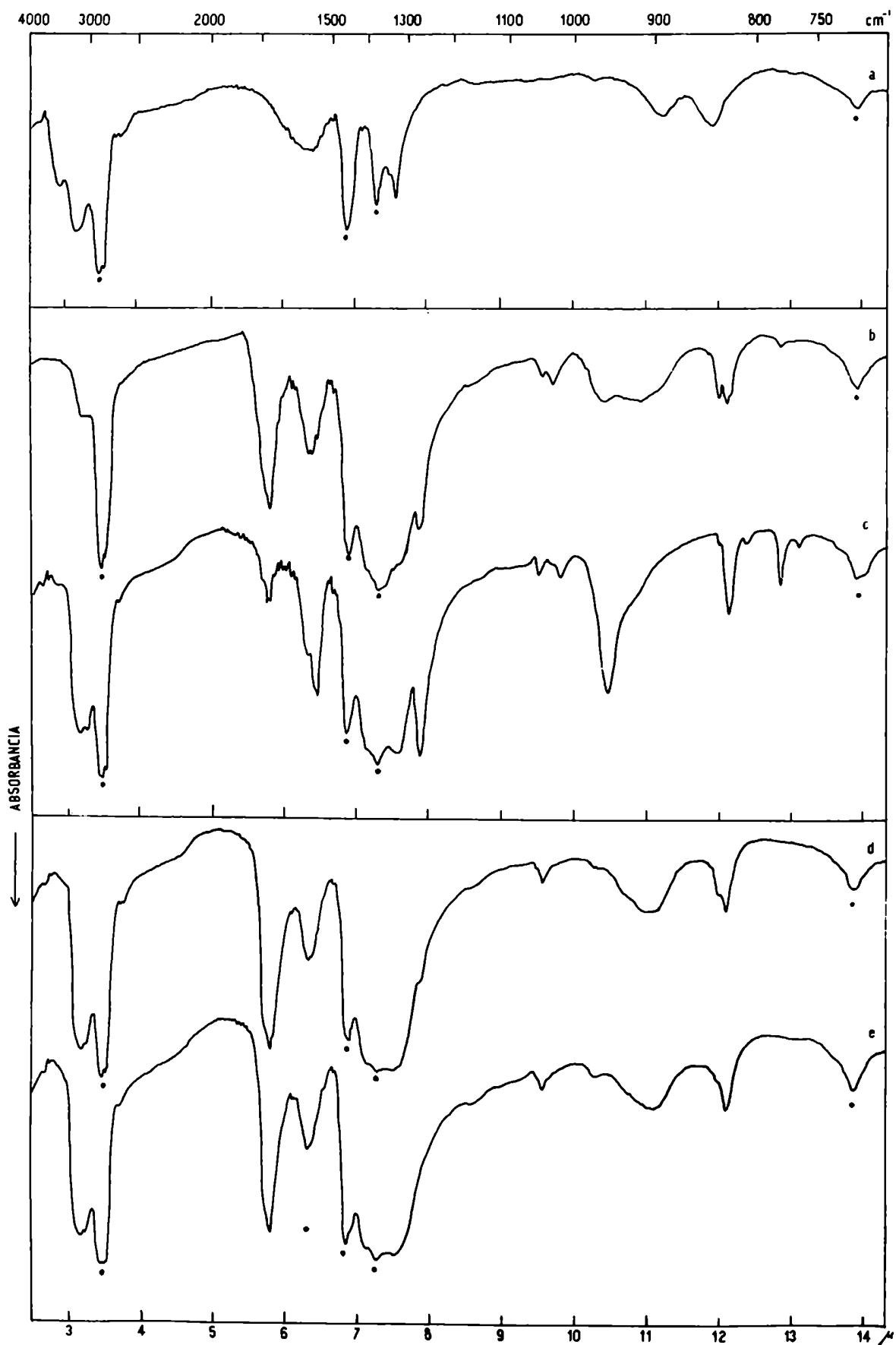


FIG. 2 ESPECTROS I.R. DE  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  Y SUS DERIVADOS

TABLA III

	NH <sub>3</sub>	NO <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	√ <sub>4</sub> -O-NO <sub>2</sub>	√ <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	√ <sub>1</sub> -O-NO <sub>2</sub>	√ <sub>1</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	√ <sub>2</sub> -O-NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> y √ <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	√ <sub>6</sub> -O-NO <sub>2</sub>	√ <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O fig. 1, curva a	3.250 f 3.120 f		1.590 m		1.400 f	1.300 f		1.050 d		857 f 820 m		
(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> muestra azul - fig. 1, b	3.236 f 3.067 f	1.785 f	1.584 m		1.408 f	1.315 f	1.267 f	1.052 d	1.034 f 900 m	829 m	816 m	720 m
idem fig. 1, c	3.246 f 3.174 f	1.788 f	1.587 m	1.418 i	1.416 i 1.392 i	1.340 f 1.319 f	1.273 f	1.052 d	1.036 f 900 m	837 m 833 m	816 m	720 m
(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Cl <sub>4</sub> PtK <sub>2</sub> neut. fig. 1, d	3.255 f 3.134 f		1.623 m 1.543 m			1.307 f				842 i 825 f		
Idem, sin neut. muestra púrpura - fig. 1, e	3.236 f 3.144 f	1.779 d	1.626 d 1.543 d			1.310 f				830 f		
(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en Cl <sub>4</sub> C	3.225 f 3.164 f	1.757 m	1.584 m		1.398 f	1.312 f	1.278 f	1.050 d	1.033 m 975 d	860 m 836 m	826 m	720 m
idem en CH <sub>3</sub> - CN	3.246 f 3.115 f	1.785 d 1.694 f	1.587 m		1.410 f	1.324 f 1.310 f	1.270 f	1.050 d	1.020 d 965 d	859 m 836 m	826 m 775 d	725 d
Cl <sub>2</sub> Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O fig. 2, curva a	3.236 f 3.144 f		1.587 m			1.329 f				895 m 845 m		
Cl <sub>2</sub> Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> muestra celeste, fig. 2, b	3.174 f 3.076 f	1.733 f	1.584 m	1.523 d	1.404 i	1.318 f	1.273 f	1.048 d	1.033 d 960-920m	836 m 828 m	781 d	721 d
idem, fig. 2, c	3.174 f 3.076 f	1.730 m	1.587 m 1.557 f	1.506 d	1.404 i	1.328 f	1.275 f	1.053 d	1.021 d 956 f	826 m	781 m	721 d
Cl <sub>2</sub> Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , en Cl <sub>4</sub> C, fig. 2, d	3.154 f 3.076 f	1.730 f	1.582 m		1.400 i	1.338 f	1.270 i	1.047 d		912 m 898 m		722 d
idem en CH <sub>3</sub> - CN fig. 2, e	3.144 f 3.076 f	1.727 f	1.582 m		1.400 f	1.329 f		1.046 d		975 d 900 m		722 d

f = fuerte

m = mediana

d = débil

i = inflexión

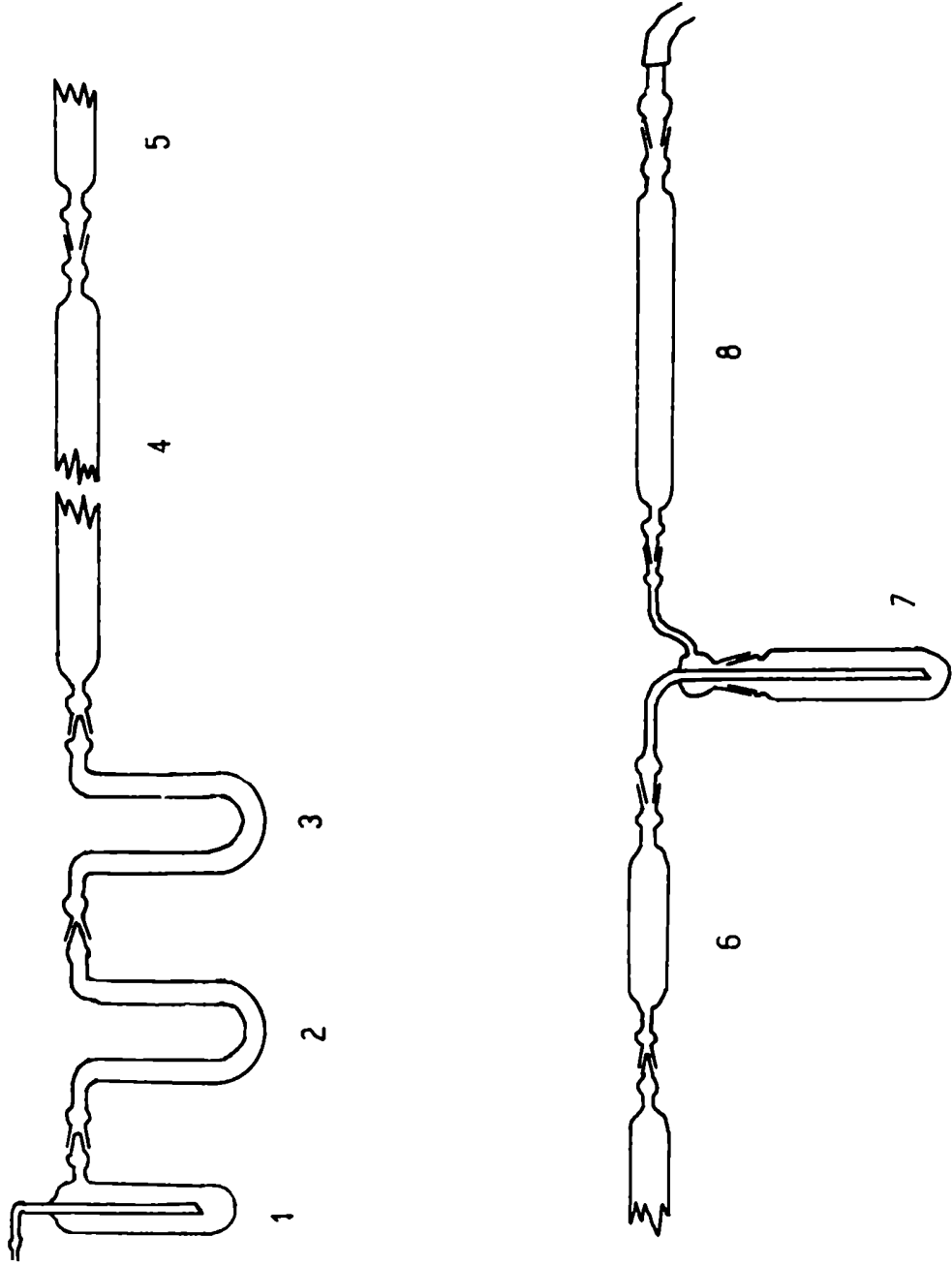


FIG. 3 ESQUEMA DEL APARATO UTILIZADO

## CAPITULO II

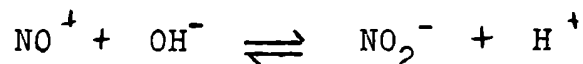
Acción del tetróxido de dinitrógeno sobre complejos aniónicos de platino(II) del tipo  $[\text{PtX}_4]\text{K}_2$ .

La teoría del campo ligante prevé la posibilidad de formación de complejos 6-coordinados de platino(II) de simetría tetragonal, con dos uniones parcialmente iónicas. Evidentemente, una mayor carga formal positiva sobre el ión central, favorecerá la formación de dichos complejos. Tal es la situación que se presenta en el nitrato-nitrosil derivado del ión  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ , tratado en el capítulo anterior. En el caso de complejos aniónicos de platino(II), el mismo argumento permite prever una mayor inestabilidad de los derivados 6-coordinados. También es de esperar que, en el caso de formarse derivados nitrosilos, la banda de absorción debida al estiramiento N-O del grupo nitrosonio coordinado se corra hacia mayores números de onda para los derivados de aniones complejos, ya que dicho corrimiento está asociado con un aumento de la energía de la unión N-O y por lo tanto con una disminución en el orden de la unión Pt-NO.

En el presente capítulo se estudia la reacción entre el tetróxido de dinitrógeno y los compuestos tetracloroplatinato(II) de potasio,  $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$  y tetranitroplatino(II) de potasio,  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]\text{K}_2$ .

I. Tetracloroplatinato(II) de potasio y  $N_2O_4$ .

Gelman y Maximova (44) estudiaron la reacción entre óxido nítrico y cloroplatinato(II) de potasio, encontrando que el producto de dicha reacción era  $K[Pt(NO)Cl_3]$ : aunque este compuesto no pudo ser aislado de la solución, los autores señalaron que agregando cloruro de tetraminplatino(II),  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ , precipitaba el compuesto  $[Pt(NH_3)_4][Pt(NO)Cl_3]_2$ . Griffith (45) estudió la misma reacción y utilizó cloruro de tetraminplatino(II), cloruro de tetrafenilarsonio y cloruro de cesio como agentes precipitantes, intentando obtener un producto puro. En todos los casos, los precipitados obtenidos presentaron espectros infrarrojos con bandas de absorción atribuibles al grupo  $NO^+$  coordinado y al grupo nitro,  $NO_2$  coordinado. Griffith dedujo de estos resultados que los productos obtenidos eran mezclas de nitro- y nitrosil-complejos, presumiblemente  $[Pt(NO_2)Cl_3]^-$  y  $[Pt(NO)Cl_5]^-$  explicando la presencia de nitro grupos por hidrólisis del ión nitrosonio :



El tratamiento de tetracloroplatinato(II) de potasio con tetróxido de dinitrógeno conduce a la formación de muestras

cuyo color varía del verde amarillento al amarillo, observándose como paso intermedio de la reacción la formación de un compuesto verde intenso, que no puede ser aislado (ver parte experimental). Los espectros infrarrojos de las muestras verdosas, fig. 4, a y b y Tabla IV, presentan bandas de absorción correspondientes a los grupos nitrato y nitrosonio coordinados, así como bandas en las zonas ca. 1320 y 830  $\text{cm}^{-1}$ , atribuibles al grupo nitro,  $\text{NO}_2$ , coordinado (46)(47). En cuanto a las muestras amarillas, sus espectros infrarrojos, fig. 4, c y d y Tabla IV, aunque similares a aquellos correspondientes a las muestras verdosas, presentan marcadas diferencias en las intensidades de las diversas bandas de absorción. Así, la banda correspondiente al grupo nitrosonio coordinado es mucho más débil, e incluso desaparece, mientras que se intensifican los picos correspondientes al nitro grupo. Las bandas correspondientes al grupo nitrato coordinado aparecen en todos los casos, generalmente poco intensas, pero en algunas muestras con intensidad media a fuerte. En todos los casos en que aparece, la banda de absorción correspondiente al grupo nitrosonio coordinado se presenta en la zona 1740-1780  $\text{cm}^{-1}$ .

Respecto a los análisis de las diversas muestras, no fué posible obtener resultados reproducibles.

Las muestras son solubles en agua. Partiendo de una

muestra verdosa, cuyo espectro IR presenta una intensa banda de absorción correspondiente al grupo nitrosonio coordinado, y bandas correspondientes al grupo nitro muy débiles, es posible obtener, por tratamiento de la solución con cloruro de tetraminplatino(II), un precipitado púrpura de espectro infrarrojo y características similares al obtenido a partir del nitrato-nitrosil derivado de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  indicado en el capítulo anterior.

Los hechos expuestos permiten suponer que el tetróxido de dinitrógeno produce la formación de un nitrato-nitrosil derivado del cloroplatinato(II) de potasio, verde, inestable, posiblemente  $[\text{PtCl}_4(\text{NO})(\text{NO}_3)]\text{K}_2$ , obteniéndose como producto final de la reacción mezclas de dicho compuesto con cloro-nitro derivados. La presencia de nitro grupos puede explicarse suponiendo una oxidación parcial del platino(II) a platino(IV) por medio del  $\text{N}_2\text{O}_4$ , seguida de coordinación de los nitro grupos resultantes de la correspondiente reducción, para dar finalmente una mezcla de cloro-nitro derivados de platino(II) y platino(IV), posiblemente,  $[\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)]\text{K}_2$  y  $[\text{PtCl}_4(\text{NO}_2)_2]\text{K}_2$ . Esta hipótesis explicaría también los valores obtenidos en los diversos análisis, intermedios entre los correspondientes a las sustancias señaladas.

También debe ser tenida en cuenta la posible formación de cloro-nitro-nitrato derivados, avalada por el he-



cho de que las bandas de absorción IR correspondientes al grupo nitrato coordinado se observan en todas las muestras, y en algunos casos con intensidad comparable a las del grupo nitro (ver fig. 4,d). Relacionado con esta posibilidad deben ser citados varios trabajos de Cernjaev (48)(49)(50) en los que dicho autor indica que tanto el cloroplatinato (II) de potasio como varios cis- derivados de platino(II) del tipo no electrolito reaccionan con ácido nítrico dando nitro-nitrato derivados de platino(IV). Evidentemente, en nuestro caso el tetróxido de dinitrógeno puede actuar como agente oxidante a la par que nitrante, dando lugar a la formación de nitro-nitrato derivados del tipo  $[\text{PtCl}_4(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)]\text{K}_2$ . La hipótesis de Griffith para explicar la presencia de nitro-grupos, esto es, hidrólisis del ión nitrosonio, resulta inaplicable en este caso, dado que se trabajó con muestras anhídras y en condiciones tales que aseguraban un medio libre de humedad en el sistema de reacción.

Como ya se indicara, la banda de absorción correspondiente al estiramiento N-O del grupo nitrosonio coordinado aparece en la zona  $1740-1780 \text{ cm}^{-1}$  tal como en el caso del nitrosil-derivado del catión tetraminplatino(II), y por lo tanto, no se observa el esperado corrimiento de dicha banda hacia mayores números de onda. Es lícito en-

tonces suponer que el efecto de disminución en el orden de la unión Pt-NO debido a la mayor carga formal negativa sobre el ión metálico central está balanceado por un efecto de retrodonación desde el platino hacia los orbitales antiligantes vacíos del grupo nitrosonio, en forma similar a la discutida en el capítulo anterior.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Tetróxido de dinitrógeno:

Se obtuvo según la técnica descrita en la pg. 35.

#### Tetracloroplatinato(II) de potasio:

Fué preparado según la técnica de Keller (51) por reducción de hexacloroplatinato(IV) de potasio con solución de dióxido de azufre.

#### Reacción entre el cloroplatinato(II) de potasio y el $N_2O_4$

Se efectuaron ataques en ausencia de solventes, y en presencia de acetato de etilo y nitrometano. En los ataques realizados en ausencia de solventes, el tubo de reacción se enfriaba con baño de acetona-nieve carbónica, mientras que se usaba baño de hielo-sal en los casos en que se trabajaba en presencia de solventes.

En todos los casos se observó pasaje de la muestra, inicialmente rosa, al verde y luego al amarillo. Los in-

tentos de detener la reacción en la etapa verde fracasaron pues el compuesto verde se transformaba en verde-amari-llento al evacuar el tubo de reacción. Las muestras trata-das intensamente con  $N_2O_4$  dieron productos amarillos con muy ligero tinte verdoso.

Análisis

Calculado para	% N	% Cl
$[Pt(II)Cl_4NO(NO_3)]K_2$	5.52	28.12
$[Pt(II)Cl_3(NO_2)]K_2$	3.29	25.02
$[Pt(IV)Cl_4(NO_2)_2]K_2$	5.52	28.12
$[Pt(IV)Cl_5(NO_2)]K_2$	2.81	35.75
$[Pt(IV)Cl_4(NO_2)(NO_3)]K_2$	5.35	27.08
Obtenido, ataque 1	3.2	26.11
ataque 2	5.68	
ataque 3		25.47
ataque 4	2.22	29.23
ataque 5	4.82	25.21

Las muestras verdes resultaron solubles en agua. De la so-lución, tratada con solución de cloruro de tetraminplati-no(II), se obtuvo precipitado púrpura, que se separó por decantación, lavando luego con solución diluída de ácido nítrico. El compuesto púrpura, estable al aire, resultó

de características similares al descrito en el capítulo anterior.

### Métodos de análisis

#### Nitrógeno:

se lo determinó según la técnica descrita en la pg. 42.

#### Cloro :

se determinó gravimétricamente como  $\text{ClAg}$ , efectuando previamente a la precipitación, una disgregación de la muestra de acuerdo a lo indicado en la pg. 43.

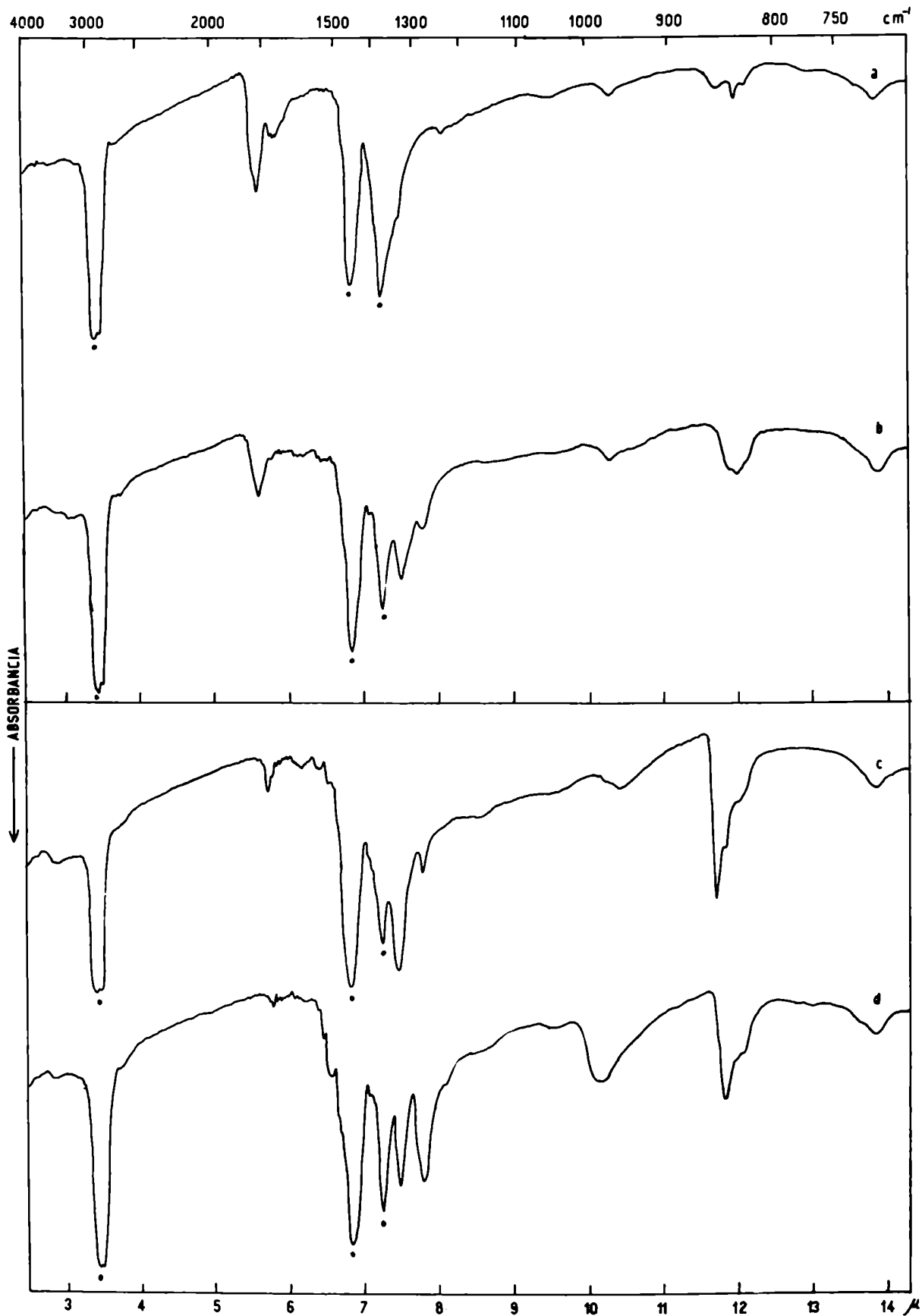


FIG. 4 ESPECTROS I.R. DE LOS DERIVADOS DE  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$

TABLA IV

	NO <sup>+</sup>	$\nu_4$ -ONO <sub>2</sub>	$\nu_3$ -NO <sub>2</sub>	$\nu_1$ -NO <sub>2</sub>	$\nu_1$ -ONO <sub>2</sub>	$\nu_2$ -ONO <sub>2</sub>	$\nu_2$ -NO <sub>2</sub>
Cl <sub>4</sub> PtK <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> muestra verde-amarilla fig. 4, curva a	1782 m		1410 i 1390 i	1336 i	1245 d	970 d	851 d 834 d 822 d
idem, fig. 4, b	1773 m-d		1410 i	1324 m	1280 d	970 d	840 m 830 m
Cl <sub>4</sub> PtK <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> muestra amarilla fig. 4, ●	1748 d	1531 i	1416 i	1338 f	1283 m	970 m	851 f 845 i 826 d
idem fig. 4, d.		1530 d	1414 i	1335 f	1282 f	985 m	845 m 826 d

II. La reacción entre tetranitroplatino(II)  
de potasio y  $N_2O_4$ .

A fines del siglo pasado, Miolatti (52) señaló que el tetranitroplatino(II) de potasio reacciona con el tetróxido de dinitrógeno líquido, dando lugar a la formación de un compuesto verde de fórmula  $Pt(NO_2)_4K_2 \cdot N_2O_4$ . La formación de dicho compuesto era catalizada por la presencia de trazas de ácido nitroso (es decir, por trazas de humedad). Griffith(38)(45), obtuvo, por tratamiento del tetranitroplatino con ácido nítrico, una solución azul, de la cual no era posible precipitar sólido azul, pero cuyo espectro infrarrojo presentaba una banda de absorción en  $1750\text{ cm}^{-1}$ . La solución, al ser evaporada, dejaba un sólido amarillo, diamagnético, que el autor formuló como  $[Pt(NO_2)_4(NO_3)NO]K_2$ , indicando que el espectro infrarrojo del compuesto presentaba una banda de absorción en  $1675\text{ cm}^{-1}$ , atribuible al grupo  $NO^+$  coordinado. Eskenazi (53) reestudió la reacción entre tetranitroplatino(II) de potasio y ácido nítrico y obtuvo, a temperatura inferior a  $50^\circ\text{C}$ , una solución azul de la cual era posible aislar un sólido azul-verdoso por evaporación a presión reducida ( $10^{-3}\text{ mm Hg}$ ). Dicho sólido, altamente inestable, presentaba en su espectro infrarrojo una fuerte banda de absorción en ca.  $1720\text{ cm}^{-1}$ , atribuible

al grupo  $\text{NO}^+$  coordinado, además de las bandas características de los grupos nitro- y nitrato coordinados. La solución azul-verdosa, al ser calentada por encima de  $50^\circ \text{C}$  dejaba un precipitado amarillo pálido, cuyo espectro infrarrojo presentaba las bandas de absorción correspondientes a los grupos nitro- y nitrato coordinados, pero ninguna banda atribuible al grupo nitrosonio coordinado.

La reacción entre el tetranitroplatino(II) de potasio y el tetróxido de dinitrógeno demostró ser bastante complicada y extremadamente sensible a cambios en las condiciones de trabajo.

En ausencia de solventes se obtiene un producto verde, cuyo espectro infrarrojo presenta bandas de absorción correspondientes a los grupos nitrosonio, nitrato y nitro coordinados (fig. 5, b y Tabla V). La fig. 5, a muestra el espectro IR del  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$  a efectos de comparación.

En la zona de absorción del grupo  $\text{NO}^+$  coordinado, se observa la presencia de dos bandas cercanas, (1773 y 1736  $\text{cm}^{-1}$ , p.ej.) cuya intensidad relativa varía con el tiempo, hasta llegar a desaparecer la banda correspondiente a menor número de onda. A menos de esta variación, el producto verde se mantiene inalterado en desecador sobre hidróxido de potasio. Al aire, se transforma en una sustancia amarilla, cuyo espectro infrarrojo es muy semejante al del producto



original. Los análisis del producto verde no dan resultados reproducibles. En todos los casos, el % de N obtenido es sensiblemente inferior al esperado para un nitrato-nitrosil derivado del tetranitroplatino(II) de potasio, y el % de Pt resulta superior a lo esperado. Estos hechos parecen indicar que el producto obtenido no es una sustancia pura sino una mezcla, cuyos componentes posiblemente sean el nitrato-nitrosil derivado cuya existencia es de esperar en base a los espectros infrarrojos, y otra sustancia.

Efectuando la reacción entre el  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$  y el  $\text{N}_2\text{O}_4$  en presencia de vestigios de humedad, se obtiene también el producto verde, que calentado en estufa a temperatura mayor de  $110^\circ\text{C}$  deja una sustancia roja cuyo espectro infrarrojo presenta bandas características de los grupos nitrato y nitro coordinados, pero no las del nitrosonio coordinado.

También se obtiene un producto verde, de color más intenso, al trabajar en presencia de trazas de ácido nítrico. El producto así obtenido tiene espectro IR con las bandas de absorción en la zona del  $\text{NO}^+$  cuya intensidad varía con el tiempo, y las bandas de absorción correspondientes al grupo nitrato coordinado bastante intensas, (fig.5,c). Este producto, estable en desecador sobre hidróxido de potasio, al ser dejado al aire pasa a una sustancia amarillo-

naranja; el mismo resultado se obtiene si la muestra verde se calienta en estufa a 110° C. La muestra amarillo-naranja presenta IR con bandas correspondientes al grupo nitrato coordinado, pero ninguna correspondiente al grupo NO<sup>+</sup>.

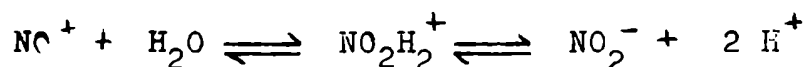
Cuando se efectúa la reacción en presencia de acetato de etilo, • con trazas de agua, y se la deja proseguir durante un lapso prolongado (del orden de 3-4 días), se obtiene un producto amarillo, cuyo espectro infrarrojo (fig. 5,d) presenta las bandas de absorción correspondientes al grupo nitro coordinado, y las bandas características del grupo nitrato coordinado, con intensidad comparable a las anteriores. Los resultados de análisis de estas muestras son compatibles con la idea de que se trata del compuesto  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_3)_2]\text{K}_2$ , derivado de platino(IV), habiéndose actuado el N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como agente oxidante.

Puede suponerse entonces que el compuesto amarillo-naranja descrito anteriormente, es una mezcla de un compuesto amarillo, el derivado de platino(IV), y otro rojo derivado de platino(II), posiblemente,  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3(\text{NO}_3)]\text{K}_2$  o  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2]\text{K}_2$ . Los resultados de los análisis de las muestras anaranjadas son compatibles con esta hipótesis, ya que se obtiene valores intermedios entre los correspondientes a las sustancias indicadas.

La oxidación de platino(II) a platino(IV) por el

$N_2O_4$  contribuye a explicar el hecho de que las muestras verdes obtenidas en diversos ataques no den resultados de análisis reproducibles. En efecto, dichas muestras podrían considerarse como mezclas del nitrato-nitrosil derivado de platino(II) parcialmente descompuesto y el derivado de platino(IV).

Otro hecho que debe ser tenido en cuenta, es la presencia de dos bandas de absorción correspondientes al grupo nitrosonio coordinado. Existen dos posibles explicaciones de este hecho; una de ellas consiste en suponer que el equilibrio



que se sabe está fuertemente desplazado a la izquierda en medio ácido fuerte, provoque la presencia de un segundo grupo nitrosonio coordinado situado en el plano de los nitro grupos y por lo tanto en posición cis- respecto al nitrosonio que ocupa un vértice del octaedro deformado. Sin embargo, para que este mecanismo funcione efectivamente, sería imprescindible la presencia de humedad que provocaría el medio ácido fuerte y las dos bandas de absorción en la zona del grupo nitrosonio se observan aún cuando se trabaja con muestras anhidras. Por ello, posiblemente deba considerarse la presencia de dichas bandas como

una indicación de dos diferentes modos de unión del grupo nitrosonio coordinado, produciéndose un lento reordenamiento que lleva al producto final con la banda de absorción del grupo nitrosonio en los mayores números de onda. Al respecto cabe señalar que Chatt(54) observó también la presencia de dos bandas de absorción ( $\sim 1650-1750 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes al grupo  $\text{NO}^+$  en los compuestos  $[\text{CoX}_2(\text{NO})(\text{PEt}_3)_2]$  (X : Cl, Br, I), atribuyendo este hecho a un equilibrio entre diferentes tipos de unión del grupo nitrosilo.

#### PARTE EXPERIMENTAL.

##### Tetróxido de dinitrógeno:

Se obtuvo según la técnica descrita en la pg. 35.

##### Tetranitroplatino(II) de potasio:

Se preparó según la técnica de Vezes (55) agregando solución concentrada de nitrito de potasio a una solución de tetracloroplatino(II) de potasio previamente calentada a ca.  $80^\circ \text{C}$ . La solución resultante fué enfriada en baño de hielo, cristalizando el tetranitroplatino(II) de potasio en forma de pequeñas agujas de color amarillo pálido. El producto obtenido fué recrystalizado de agua. Secando al aire, se obtuvo finalmente el tetranitroplatino(II)

de potasio dihidratado, mientras que el producto anhidro se obtuvo secando en estufa a 110° C durante 2-3 horas.

Reacción entre el  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$  y el  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

El tubo de reacción se enfrió con baño acetona-nieve carbónica. Luego de condensar suficiente cantidad de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , se retiraba el baño, con lo que se conseguía suspender la muestra en el tetróxido de dinitrógeno líquido, observándose inmediato pasaje de la misma al verde. Luego de evacuar a  $10^{-3}$  mm Hg, las muestras se conservaban sobre hidróxido de potasio.

En los ataques efectuados en presencia de trazas de ácido nítrico, se siguió una técnica similar a la descripta, obteniéndose muestras de color verde más intenso.

Análisis

Calculado para	% Pt	% N
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_3)\text{NO}]\text{K}_2$	35.57	15.29
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2]\text{K}_2$	39.8	11.45
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3(\text{NO}_3)]\text{K}_2$	41.2	11.85
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_3)_2]\text{K}_2$	33.61	14.42

	% Pt	% N
Obtenido para muestra 1		11.67
muestra 2	36.5	11.8
muestra 3 <sup>x</sup>	32.29	14.1

<sup>x</sup>(en presencia NO<sub>3</sub>H)

Las muestras obtenidas en presencia de ácido nítrico, al ser dejadas al aire o calentadas en estufa a 110<sup>o</sup> C, pasaban a color amarillo-naranja.

#### Análisis.

Calculado para	% Pt	% N
[Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> )]K <sub>2</sub>	41.2	11.85
[Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]K <sub>2</sub>	39.8	11.45
[Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]K <sub>2</sub>	33.61	14.42
Obtenido	35.36	12.99

Las muestras amarillo-naranja eran solubles en agua. Al evaporar a baño maría la solución resultante, se obtenía residuo mezcla de rojo y amarillo.

Se realizaron ataques en presencia de acetato de etilo, disolviendo apreciable cantidad de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. El tubo de reacción conteniendo la muestra y el N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> disuelto, se dejó durante períodos de 3-4 días herméticamente cerrado y a temperatura

ambiente. Las muestras, luego de pasar por la etapa verde, se aclaraban llegando finalmente a color amarillo con ligero tinte verdoso. Los productos obtenidos se secaban por evaporación a presión reducida ( $10^{-3}$  mm Hg).

Análisis.

	% N
Calculado para	
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_3)_2]\text{K}_2$	14.42
Obtenido	14.4

También se efectuaron ataques prolongados en presencia de vestigios de agua, manteniendo la muestra ligeramente humedecida en presencia de vapores de  $\text{N}_2\text{O}_4$  durante varios días, en tubo herméticamente cerrado. Luego de dicho lapso, se evacuaba obteniéndose productos amarillos con ligero tinte verdoso, análogos a los descritos en el párrafo anterior.

Métodos de análisis.

Nitrógeno:

Se determinó según la técnica descrita en la pg. 42.

Platino :

Las muestras fueron destruídas llevando a sequedad en

presencia de ácido clorhídrico. Luego se efectuó la reducción con ácido fórmico ; el platino obtenido fué filtrado, calcinado y pesado al estado de platino metálico (56).



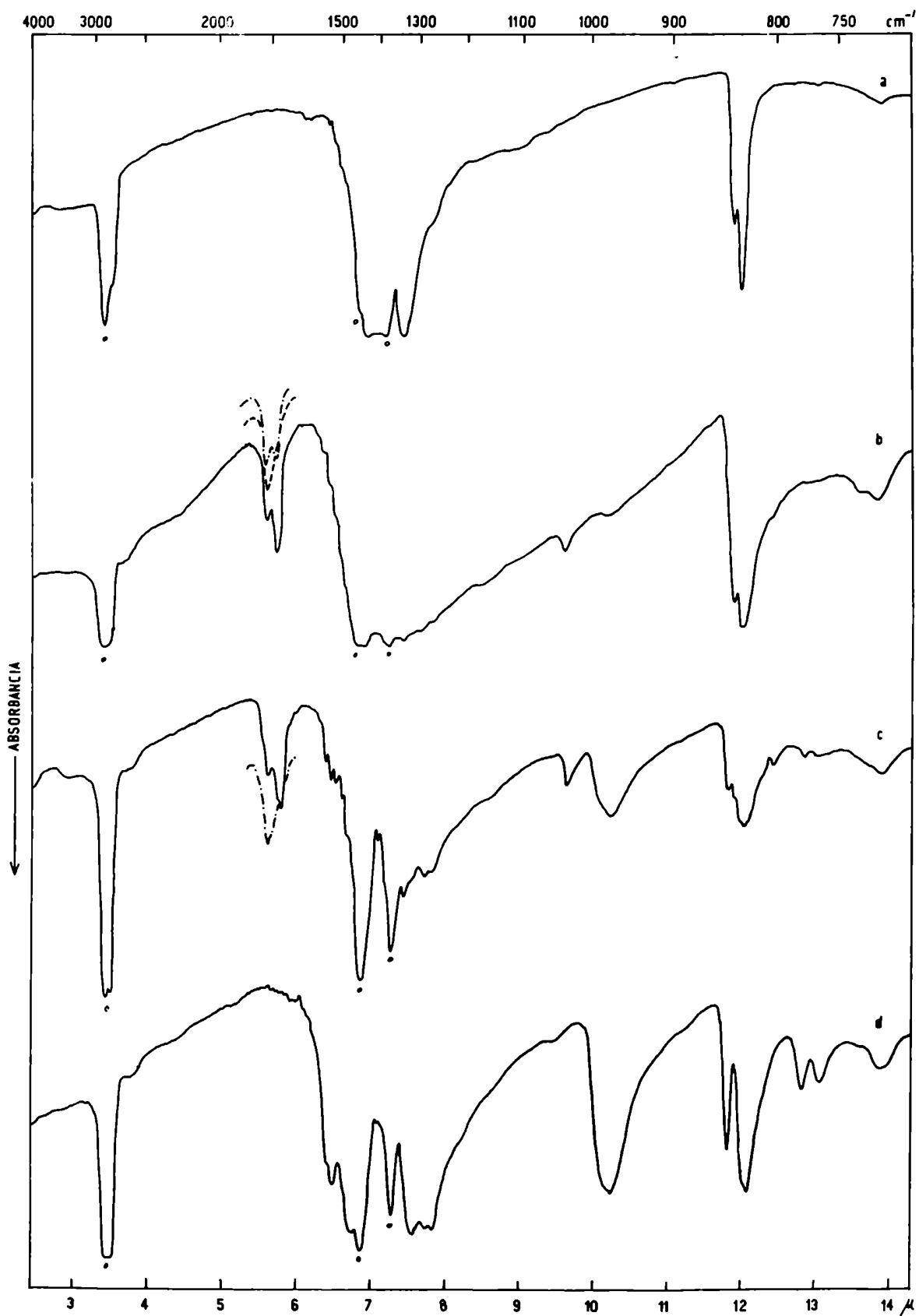


FIG 5 ESPECTROS I.R. DE  $Pt(NO_2)_4K_2$  Y SUS DERIVADOS

CURVA b — MUESTRA RECIEN PREPARADA  
 - - - LA MISMA MUESTRA LUEGO DE 24 HS.  
 - - - IDEM LUEGO DE 72 HS  
 CURVA c — MUESTRA RECIEN PREPARADA  
 - - - LA MISMA MUESTRA LUEGO DE 72 HS.

TABLA V

	NO <sup>+</sup>	$\nu_4$ -ONO <sub>2</sub>	$\nu_3$ -NO <sub>2</sub>	$\nu_1$ -NO <sub>2</sub>	$\nu_1$ -ONO <sub>2</sub>	$\nu_2$ -ONO <sub>2</sub>	$\nu_2$ -NO <sub>2</sub>	$\nu_6$ -ONO <sub>2</sub>
Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> K <sub>2</sub> fig. 5, curva a			1430 f	1340 f			839 f 830 f	
Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> K <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> muestra verde fig. 5, b	1773 f 1736 f	1540 i 1470 f	1400 f	1348 f 1298 f	1272 f	1038 d 975 d	840 f 830 f	805 d
Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> K <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en presencia de NO <sub>3</sub> H muestra verde intenso fig. 5, c	1776 m 1721 m	1540 m	1415 i	1342 f	1272 m	1036 m 970 f	845 d 830 m	805 d 780 d
Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> K <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en acetato de etilo fig 5, d		1538 f 1481 f		1322 f 1290 f	1278 f	975 f	847 f 828 f	779 m 766 m

CAPITULO III

La reacción entre el ión tetraminpaladio(II)  
y el  $N_2O_4$ .

La configuración electrónica del ión paladio(II), ( $4d^8$ ), es similar a la del platino(II) ( $5d^8$ ) y ambos forman derivados planares 4-coordinados, por lo cual es de esperar, en principio, cierta analogía entre el comportamiento de los compuestos de paladio(II) y los correspondientes derivados de platino(II). Sin embargo, la química de los compuestos de ambos metales indica que existen factores diferenciales que pueden influir sobre dicho comportamiento, entre otros la marcada labilidad de los complejos de paladio(II) frente a reacciones de sustitución y oxidación. Consideramos por ello interesante estudiar la acción del  $N_2O_4$  sobre complejos de paladio(II), a fin de comparar los resultados obtenidos con aquellos descritos respecto a derivados de platino(II).

El estudio se realizó sobre cloruro y nitrato de tetraminpaladio(II), ya que la mayor carga formal positiva sobre el ión central y la estabilidad del grupo amoníaco frente a reacciones de oxidación, configuran las condiciones óptimas para la posible obtención de derivados 6-coordi-

nados semejantes a los obtenidos a partir de complejos de platino(II).

Por acción del  $N_2O_4$  sobre el cloruro de tetraminpaladio(II), se obtiene un compuesto castaño-rojizo oscuro, que no es completamente homogéneo. El espectro infrarrojo de dicho compuesto, (fig.6,b y Tabla VI), presenta, aparte de las bandas de absorción correspondientes al grupo amoníaco coordinado, una banda de absorción de intensidad débil a mediana en la zona de  $1782\text{ cm}^{-1}$ , y bandas en la zona de absorción del grupo nitrato coordinado. La fig. 6, a muestra el espectro IR del producto original a efectos de comparación. El producto es soluble en agua y de la solución, ácida al tornasol, es posible precipitar cloruro de plata por adición de solución de nitrato de plata, y con solución de cloropalatato de potasio se obtiene precipitado rosa de  $[Pd(NH_3)_4][Cl_4Pd]$ .

No es posible obtener resultados de análisis reproducibles.

Los hechos descriptos podrían interpretarse como indicativos de la formación de un nitrato-nitrosil derivado del ión tetraminpaladio, formalmente análogo al obtenido a partir del ión tetraminplatino, con los grupos  $NO^+$  y  $NO_3^-$  coordinados perpendicularmente al plano de los grupos amoníaco, en un ordenamiento tetragonal.

El compuesto castaño oscuro, calentado en estufa a 110° C se transforma en una sustancia de color rojo claro, cuyo espectro infrarrojo, fig. 6,c y Tabla VI, presenta bandas de absorción correspondientes a los grupos NH<sub>3</sub> y -ONO<sub>2</sub>, pero ninguna banda atribuible al grupo nitrosonio coordinado. El producto rojo es soluble en agua y de la solución se obtiene, por agregado de solución de cloropaladato(II) de potasio, un precipitado amarillo. Los análisis químicos de la sustancia roja no son concluyentes pero, junto con la evidencia aportada por los espectros infrarrojos, pueden interpretarse suponiendo que dicha sustancia es Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

La reacción entre el nitrato de tetraminpaladio y el N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es aún menos satisfactoria. Luego de un tratamiento prolongado, se obtienen productos de color ocre-rojizo, cuyos espectros IR presentan ciertas semejanzas con los del producto rojo recién descrito. Por otra parte, tratado el nitrato de tetraminpaladio con ácido nítrico concentrado, se obtiene una solución roja que evaporada a baño maría deja un sólido amarillo-rojizo cuyo espectro infrarrojo es similar al correspondiente a las muestras rojas derivadas del cloruro de tetraminpaladio. Dicha sustancia es soluble en agua y de la solución precipita, por agregado de solución de cloropaladato(II) de potasio, un com-

puesto amarillo similar al obtenido a partir de las muestras rojas arriba citadas.

Todos estos hechos pueden interpretarse suponiendo un reemplazo parcial de los grupos amoníaco del compuesto original por grupos nitrato, de forma tal que el compuesto nitrosilo obtenido podría ser tanto  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{NO}]\text{K}_2$  como  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3\text{NO}]$ , o una mezcla de ambos: el posterior calentamiento de la muestra llevaría finalmente a  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ . Al respecto cabe señalar que Eskenazi (34) obtuvo por tratamiento de  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  con cloruro de nitrosilo, un derivado nitrosilo cuyos análisis químicos arrojan valores intermedios entre los correspondientes a las fórmulas  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{ClNO}]\text{Cl}_2$  y  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3\text{NO}]$ , evidenciando un parcial reemplazo de los grupos amoníaco por grupos Cl, hecho confirmado por el comportamiento químico del compuesto.

La comparación de estos resultados con los obtenidos al trabajar con el ión  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ , discutidos en el Cap. I, señala que la reacción entre el ión tetraminpaladio (II) y el tetróxido de dinitrógeno configura un nuevo ejemplo de la ya conocida labilidad de los grupos unidos al ión paladio(II) respecto a reacciones de sustitución. El hecho de que el paladio(II) disponga de orbitales 4d, con menor capacidad de recubrimiento que los orbitales 5d involucrados en el platino(II), puede justificar la mayor labilidad

del nitrosilderivado de paladio(II), demostrada por el hecho de que las muestras obtenidas no son homogéneas por parcial descomposición del producto.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### Cloruro de tetraminpaladio(II):

se obtuvo a partir de  $\text{Cl}_2\text{Pd}$ , disolviendo en solución de amoníaco al medio. La solución se evaporó a baño maría hasta casi ausencia de olor amoniacal y se filtró. De esta solución se precipitó el  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  por agregado de diez veces su volumen de una mezcla de alcohol y eter al 50 %. Una vez lavado por decantación con la misma mezcla fué trasvasado a un filtro büchner donde se lavó con éter. El sólido fué finalmente secado al aire.

##### Nitrato de tetraminpaladio(II) :

se obtuvo a partir del correspondiente cloruro, por tratamiento con solución de nitrato de plata. Luego de filtrar el  $\text{ClAg}$  precipitado, se redujo el volumen de la solución a baño maría en medio amoniacal, precipitando finalmente el compuesto con mezcla acetona-alcohol al 50 %. Se lavó por decantación con la misma mezcla, y luego de trasvasar a filtro büchner se lavó con eter, dejando secar al aire.

Ataque del  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  con  $\text{N}_2\text{O}_4$  :

Al tratar las muestras con  $\text{N}_2\text{O}_4$  en baño de acetona-nieve carbónica, se obtuvo un producto castaño-rojizo oscuro que se evacuó. Se pudo observar que las muestras obtenidas no eran homogéneas. El producto se pudo disolver en agua quedando un pequeño residuo insoluble. De la solución resultante, ácida al tornasol, precipitó cloruro de plata por agregado de solución de nitrato de plata. Con solución de  $\text{Cl}_4\text{PdK}_2$  se obtuvo un precipitado rosa de  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Cl}_4\text{Pd}]$ .

Calentamiento de las muestras pardo-rojizas en estufa a 100-110° C, produjo un compuesto rojo claro.

Análisis

Calculado para	% N	% Pd	N/Pd
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$	21.2	40	4
Obtenido:	17.4	36.64	3.6

El producto rojo era soluble en agua y el agregado de solución de  $\text{PdCl}_4 \text{K}_2$  produjo precipitado amarillo.

Ataque del  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  con  $\text{N}_2\text{O}_4$  :

las muestras se dejaron en contacto con vapores de



$N_2O_4$ , en tubo herméticamente cerrado, durante períodos de hasta cinco días, obteniéndose productos de color ocre-rojizo no homogéneos.

Ataque del  $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$  con ácido nítrico :

la muestra se disolvió en ácido nítrico concentrado, calentando a baño maría con lo que la solución pasaba a color rojo. Llevando a sequedad se obtuvo un producto amarillo-rojizo, soluble en agua. De la solución, por agregado de solución de  $PdCl_4K_2$  precipitaba un compuesto amarillo. El agregado de solución de nitrato de plata a la solución no produjo precipitado de cloruro de plata.

Métodos de análisis.

Nitrógeno :

se lo determinó según la técnica descrita en la pg.42.

Paladio :

se determinó calcinado la muestra y tratando la mezcla de paladio y óxidos de paladio con ácido fórmico a  $200^{\circ}C$ , pesando finalmente como paladio metálico.



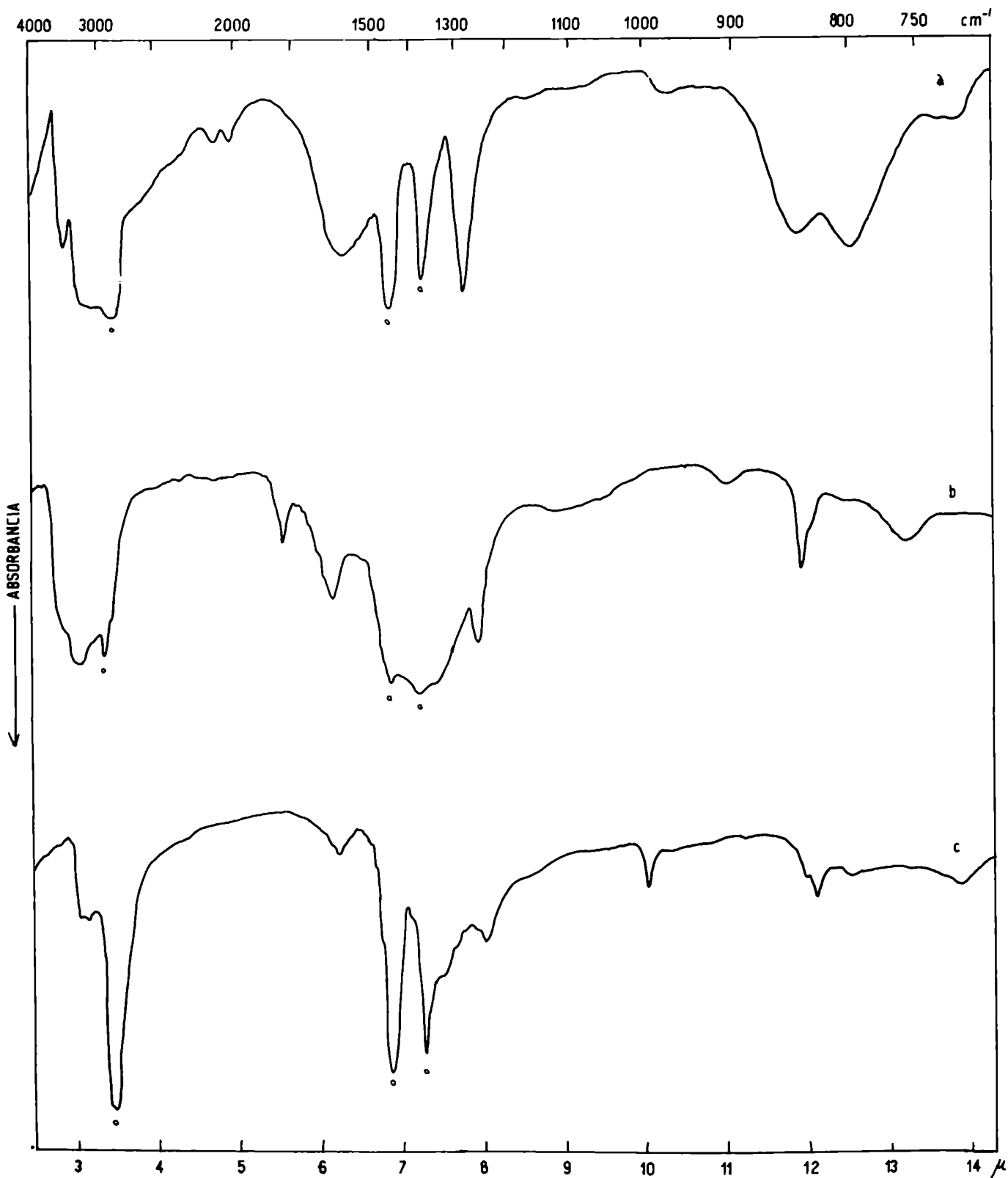


FIG. 6 ESPECTROS I. R. de  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  y SUS DERIVADOS

CAPITULO IV.

La reacción entre nitroderivados de platino(II)  
y ácido clorhídrico.

I. Tetranitroplatino(II) de potasio

Miolatti(52) estudió la reacción entre  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \text{K}_2$  y ácido clorhídrico concentrado, a baja temperatura ( $0^\circ \text{C}$ ), describiendo la obtención de un compuesto verde que formuló como  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \text{K}_2 \cdot \text{HCl}$ .

Al repetir dicha reacción, se obtiene una solución verde y un precipitado del mismo color, cuyo espectro infrarrojo, fig. 7,b y Tabla VII, presenta además de las bandas características del grupo nitro coordinado, una intensa banda de absorción en la zona de  $1730 \text{ cm}^{-1}$ , atribuible al estiramiento N-O del grupo nitrosonio coordinado. La fig. 7,a muestra el espectro IR del  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \text{K}_2$  a efectos de comparación.

Los análisis químicos de la muestra verde, junto con la evidencia aportada por los espectros IR, señalan que dicho compuesto puede formularse como  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3 \text{Cl}_2 \text{NO}] \text{K}_2$ .

El producto verde, secado al vacío, es estable en desecador sobre hidróxido de potasio. Si en cambio, se lo

deja permanecer en contacto con las aguas madres, se transforma gradualmente en una sustancia amarilla, cuyo espectro infrarrojo, fig. 7,c, presenta bandas de absorción correspondientes al nitro grupo coordinado, pero ninguna banda en la zona de absorción del grupo nitrosilo coordinado. Los análisis químicos de este producto señalan que se trata de una mezcla de los derivados de platino(IV) ,  $[\text{PtCl}_5(\text{NO}_2)]\text{K}_2$  y  $\text{PtCl}_6\text{K}_2$ . Calentado el sólido con sus aguas madres, el producto final es  $\text{Cl}_6\text{Pt K}_2$  puro, cuya identidad se ve confirmada por comparación de diagramas de rayos X.

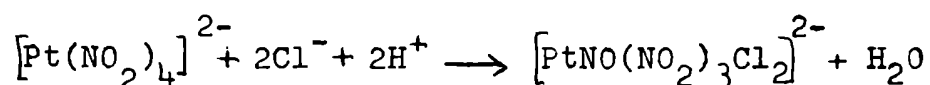
El nitrosil-derivado verde es soluble en agua, produciéndose evolución de gases, luego de lo cual queda una solución incolora o levemente amarillenta que llevada a seco deja un residuo amarillo-anaranjado, aparentemente mezcla de dos sustancias diferentes, cuyo espectro IR (fig. 7,d), presenta bandas de absorción correspondientes a los grupos nitro y agua ú oxhidrilo coordinados. Los análisis químicos de este producto parecen indicar que la solución contiene el ión  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}]^-$  , y que el sólido amarillo-naranja es un derivado de platino(II) posiblemente  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}]\text{K}_2$  ó  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}(\text{OH})_2]\text{K}_2$  , impurificado con derivados de platino(IV).

Se realizaron también ataques del  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$  con

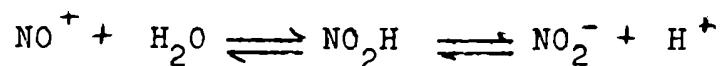
ácido clorhídrico en atmósfera inerte. Los resultados obtenidos fueron similares a los arriba descritos. Esta experiencia se efectuó a los efectos de descartar la posibilidad de oxidación causada por el oxígeno del aire.

Cuando se trata el  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$  con ácido clorhídrico gaseoso, en ausencia de humedad, no se observa reacción pero al humedecer el compuesto, pasa inmediatamente al producto verde. A temperatura ambiente, se produce desprendimiento de vapores nitrosos; la solución se calienta espontáneamente y deja un sólido amarillo como residuo. Cuando el ataque se efectúa con baño de hielo-sal, el sólido verde obtenido resulta más estable.

Los hechos experimentales descritos pueden interpretarse suponiendo que la reacción que tiene lugar es la siguiente:



Dicha reacción es formalmente análoga al equilibrio:



que en medio ácido fuerte está casi totalmente desplazada hacia la izquierda. El tratamiento prolongado de las muestras con ácido clorhídrico, produce la oxidación de

platino(II) a platino(IV), obteniéndose entonces derivados del ión metálico en su estado de oxidación más alto, (conf. Vezes (53)). Este comportamiento del cloro nitrosil-derivado es sugestivamente similar al descrito en el Cap. II en relación con el nitrato-nitrosil derivado obtenido por acción de  $N_2O_4$  sobre  $Pt(NO_2)_4K_2$ .

Finalmente cabe señalar que en ensayos efectuados con los ácidos sulfúrico, perclórico y fluorhídrico, se produce en todos los casos solución verde de la que resulta imposible aislar compuestos nitrosilos. El tratamiento prolongado lleva a derivados de platino(IV).

#### PARTE EXPERIMENTAL

$Pt(NO_2)_4K_2$  : se obtuvo según la técnica descrita en la pg. 73.

Muestras de ca. 0,5 g. de tetranitroplatino(II) de potasio se trataron con solución concentrada de ácido clorhídrico, d: 1,18 g./ml, enfriando con baño de hielo-sal. Las muestras pasaban a color verde y la solución sobrenadante también adquiría ese color. Se separaba el sólido por decantación, secando inmediatamente al vacío. En general, se obtuvieron muestras verdes homogéneas con un halo verde-amarillento de muestra parcialmente descompuesta, que se descartaba.

Análisis.

Calculado para	% Cl	% N	N/Cl
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_2\text{NO}]\text{K}_2$	13.86	10.93	4/2
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_2\text{NO}]\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	13.38	10.56	
Obtenido	12.30	10.37	4/2

Dejando el sólido verde en contacto con la solución clorhídrica durante 24 horas, se obtuvo finalmente un compuesto amarillo fuerte. También pudo obtenerse dicho compuesto calentando la muestra y sus aguas madres, en cuyo caso se observó desprendimiento de vapores nitrosos.

Análisis.

Calculado para	% Cl
$[\text{PtCl}_5(\text{NO}_2)]\text{K}_2$	35.7
$\text{PtCl}_6\text{K}_2$	43.8
Obtenido, muestra 1	38.3
muestra 2	39.4

Las muestras verdes eran solubles en agua, dando una solución verdosa, que pasaba a amarillo pálido con evolución de gases. Concentrando a baño maría dicha solución, se obtuvo un residuo mezcla de rojo y amarillo soluble en agua.



Análisis.

Calculado para	% N
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}]\text{K}_2$	9.4
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}(\text{OH})_2]\text{K}_2$	8.74
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_2\text{OH}]\text{K}_2$	8.41
$[\text{PtCl}_5(\text{NO}_2)]\text{K}_2$	2.81
Obtenido	8.35

Métodos de análisis

Nitrógeno:

fué determinado según la técnica descripta en la pg. 42.

Cloro :

se determinó según la técnica descripta en la pg. 43.

TABLA VII

	H <sub>2</sub> O	NO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	$\nu_3$ -NO <sub>2</sub>	$\nu_1$ -NO <sub>2</sub>	$\nu_2$ -NO <sub>2</sub>
Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> K <sub>2</sub> fig. 7, curva a				1430 f	1340 f	839 f 830 f
Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> K <sub>2</sub> + ClH muestra verde, fig. 7, b.		1727 f		1443 f	1337 f 1315 f	840 f 834 m
Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> K <sub>2</sub> + ClH Producto final, amarillo, fig. 7, c				1330 m		841 d 831 d
Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> K <sub>2</sub> + ClH + H <sub>2</sub> O Muestra amar.-roj. fig. 7, d.	3440 d		1624 d	1419 f	1314 f	835 f 828 f

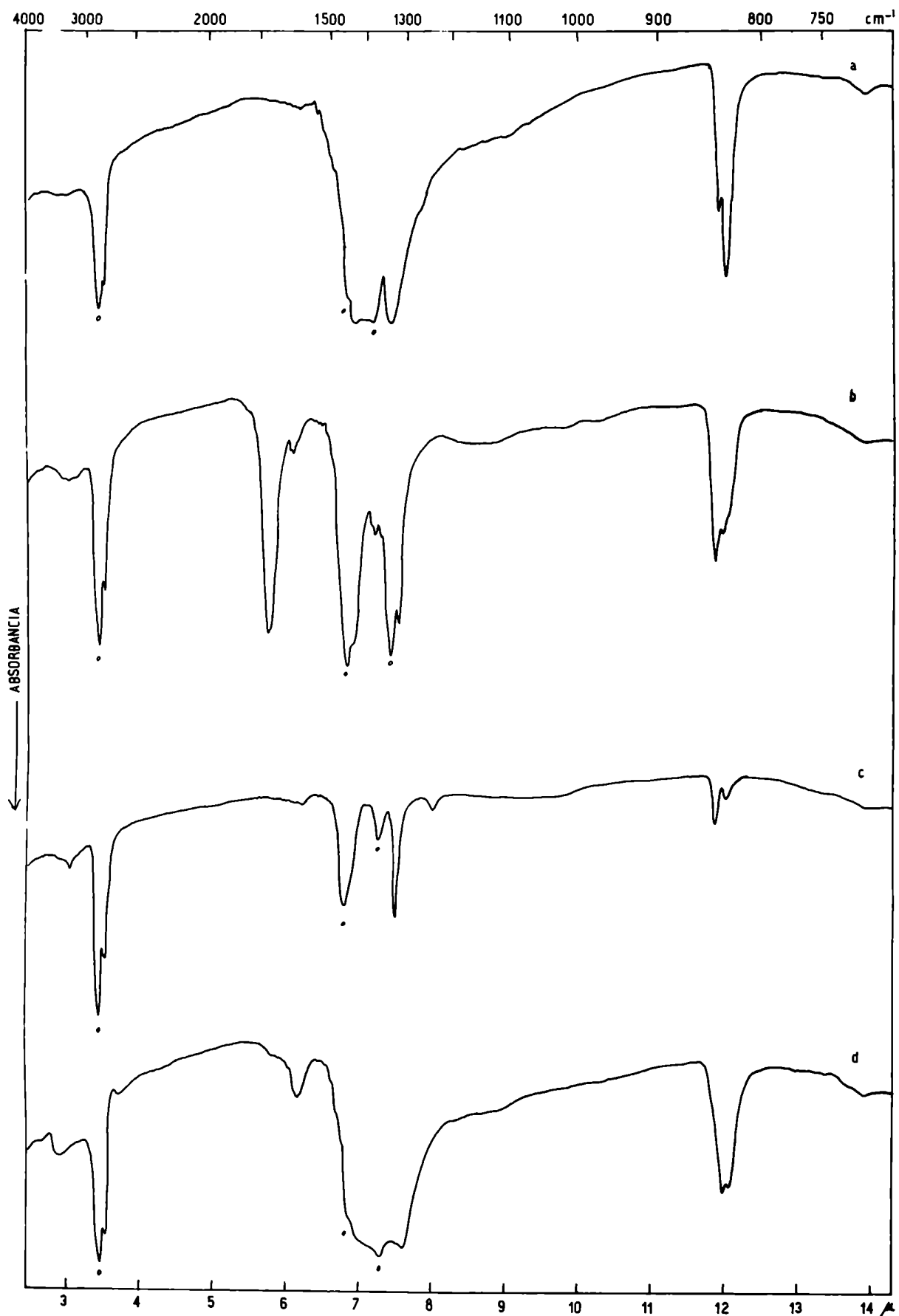


FIG. 7 ESPECTROS I.R. DE  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$  Y SUS DERIVADOS, OBTENIDOS POR ACCION DE  $\text{ClH}$ .

## II. Dinitrodiaminplatino(II).

Keefoed (57) estudió la reacción entre dinitrodiaminplatino(II) y ácido clorhídrico, formulando el producto obtenido como  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{NOCl}_2] \cdot 0.75 \text{ H}_2\text{O}$ . Posteriormente Griffith (38) indicó que el producto de dicha reacción no presentaba bandas de absorción correspondientes al grupo  $\text{NO}^+$  coordinado en su espectro IR, y lo formuló como  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ , ó  $\text{H}_2 [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ .

El ataque de cis-dinitrodiaminplatino con ácido clorhídrico concentrado a baja temperatura conduce a la formación de solución verde y precipitado también verde, aumentando la intensidad del color a medida que progresa la reacción. El espectro infrarrojo de las muestras verdes, fig. 8,b y Tabla VIII, presenta, aparte de las bandas de absorción correspondientes a los grupos amoníaco y nitro coordinados, una banda de absorción atribuible al grupo nitrosonio coordinado, en la zona de  $1720 \text{ cm}^{-1}$ . La fig. 8,a muestra el IR del producto original a efectos de comparación.

El producto verde, una vez secado al vacío, es estable. Los resultados de los análisis químicos demuestran que la reacción se completa luego de aproximadamente dos horas de

contacto de la muestra con ácido clorhídrico, pudiéndose formular el producto obtenido como  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{NOCl}_2]$ . Cuando las muestras se aíslan y analizan luego de períodos de ataque más cortos, los resultados de análisis resultan intermedios entre los correspondientes al compuesto nitrosilo y el producto original.

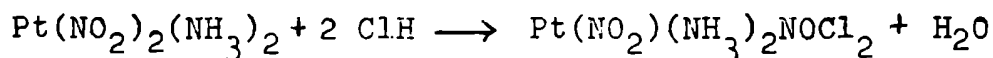
El sólido verde, calentado a baño maría con sus aguas madres, pasa lentamente a amarillo y deja finalmente un residuo amarillo-parduzco.

Las muestras verdes son poco solubles en agua fría, pero se disuelven en caliente con evolución de gases, dejando una solución amarilla levemente verdosa. De dicha solución puede obtenerse, por evaporación a baño maría un producto amarillo-parduzco. El mismo producto se obtiene si la muestra verde se calienta en estufa a 120-150° C durante aproximadamente una hora. Si en lugar de llevar a seco la solución, se concentra y deja cristalizar aparece un producto de color amarillo, cuyo espectro infrarrojo presenta bandas de absorción correspondientes a los grupos amoníaco y nitro coordinados, (fig. 8,c).

Los análisis químicos de la muestra amarilla obtenida por cristalización son compatibles con la fórmula  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]$ . El compuesto pardo-amarillento posiblemente sea este mismo producto, impurificado con algún de-

rivado de platino(IV).

Estos hechos experimentales indican que la reacción entre  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  y ácido clorhídrico sigue un esquema formalmente análogo al de la reacción <sup>entre</sup> tetranitroplatino(II) de potasio y ácido clorhídrico, descrito en la parte I de este mismo capítulo y que puede indicarse por medio de la reacción

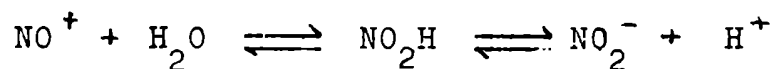


obteniéndose como producto un nitrosilderivado 6-coordinado de platino(II), contrariamente a lo descrito por Griffith, y en total acuerdo con los resultados de Keefoed.

### III. Dinitropiridinplatino(II).

El compuesto cis-dinitropiridinplatino(II) reacciona con ácido clorhídrico concentrado dando una solución verde y sólido de igual color. Este producto es inestable y no puede ser aislado ya que se transforma rápidamente en una sustancia amarilla. El espectro infrarrojo de dicha sustancia, fig. 9,b y Tabla IX, presenta las bandas de absorción correspondientes a los grupos nitro (46)(47) y piridina (58) coordinados, y sus análisis químicos señalan que puede ser formulado como  $\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3\text{Py}_2$ , (Py :

piridina) derivado de platino(IV). La fig. 9,a, muestra el espectro IR del producto original a efectos de comparación. Respecto a la <sup>identidad</sup> ~~intensidad~~ del producto intermedio verde, cabe señalar que la muestra inicial de  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Py}_2$  reacciona con cloruro de nitrosilo en solución clorofórmica dando lugar a la formación de un compuesto verde-amarillento, cuyo espectro IR, fig. 9,c y Tabla IX, presenta una banda asignable al grupo nitrosonio coordinado en ca.  $1660 \text{ cm}^{-1}$ . Los análisis químicos de este producto indican que puede tratarse de  $\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{py}_2\text{Cl}_2\text{NO}$  impurificado con pequeñas cantidades de  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2\text{ClNO}$ , ambos derivados 6-coordinados de platino(II). Estos hechos permiten suponer que la reacción entre  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2$  y  $\text{ClN}$  procede a través de un intermediario nitrosilo análogo al obtenido en el tratamiento con  $\text{ClNO}$ , el cual en presencia del exceso de ácido se transforma en un derivado de platino(IV). La presencia del grupo nitrosonio puede explicarse, análogamente a los casos tratados en I- y II- de este mismo capítulo, por medio del equilibrio



desplazado a la izquierda en el medio ácido fuerte en que se trabaja.

Resulta interesante comparar los resultados obtenidos

en el ataque con ácido clorhídrico a los nitroderivados de platino(II),  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  y  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2$ . La principal diferencia entre los ligandos amoníaco y piridina reside en la capacidad de la piridina de aceptar electrones parcialmente donados por el ión metálico central en su orbital antiligante  $\pi$ ; este efecto de retrodonación, que no se presenta en el caso del amoníaco, contribuye a estabilizar el derivado 4-coordinado  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2$  al disminuir la densidad de carga negativa sobre el ión central, al mismo tiempo que aumenta el orden de la unión Pt-py. El grupo nitrosonio coordinado también produce retrodonación aceptando electrones del platino en sus orbitales antiligantes vacías, y este efecto justifica la estabilidad del nitrosil derivado de  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ . En cambio, en el nitrosil-derivado de  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2$  el grupo nitrosonio debe competir con los grupos py como aceptor de electrones retrodonados y consecuentemente, su labilidad es mucho mayor.

También este efecto de retrodonación desde el platino hacia los grupos piridina permite justificar la facilidad con que se produce la oxidación del metal a platino(IV), que es prácticamente total en el caso del derivado de  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2$ , mientras que con  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  se obtiene como producto principal un derivado de platino



no(II) y el derivado platino(IV) está presente sólo como impureza.

#### PARTE EXPERIMENTAL

cis-Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(59) :

se obtuvo a partir de tetranitroplatino(II) de potasio, por agregado de solución concentrada de amoníaco. La muestra se disolvió casi totalmente apareciendo luego precipitado blanco amarillento que se filtró y lavó con agua helada. Se recrystalizó de agua, obteniéndose finalmente el producto en forma de agujas muy finas de color verde muy pálido.

Ataque con ácido clorhídrico :

Las muestras se trataron con solución concentrada de ácido clorhídrico (d: 1,18 g/ml), trabajando con baño de hielo y sal. El líquido sobrenadante adquiría color verde y el sólido pasaba lentamente a color verde más intenso. Luego de separar por decantación, se secaba el producto verde al vacío.

Análisis.

Calculado para	% Pt	% N	% Cl
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{NOCl}_2$	51.9	14.87	18.8
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$	60.7	17.43	-
Obtenido:			
30 min. ataque	55.5		14.4
2 horas ataque	50.8	14.1	19.1

El compuesto verde, calentado en estufa a 150° C, pasaba primero a una sustancia amarilla y luego a pardo-amarillento. Respecto a su solubilidad, el compuesto verde era poco soluble en agua fría, pero soluble en caliente con evolución de gases, dando una solución verde que pasaba lentamente a amarillo. Esta solución, llevada a seco a baño maría dejaba residuo pardo-amarillento similar al obtenido por calentamiento de la muestra seca. En cambio, concentrando la solución y dejando enfriar luego, se obtuvo precipitado amarillo.

Análisis.

Calculado para	% Cl
$\text{Pt}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$	11.4
Obtenido	10.1

cis-Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>py<sub>2</sub>- (60) :

se obtuvo disolviendo tetranitroplatino(II) de potasio y agregando piridina a la solución, en cantidad ligeramente superior a la estequiométrica necesaria. Los cristales blancos que precipitaron se filtraron y lavaron con agua helada, secando luego en estufa a 60° C.

Ataque con ácido clorhídrico :

Las muestras se trataron con ácido clorhídrico concentrado (d : 1,18 g/ml), con lo que el sólido pasaba lentamente a color verde y luego a amarillo. Luego de decantar, se secaba el sólido al vacío. Los intentos de aislar el compuesto verde intermedio fracasaron pues al secar las muestras al vacío pasaban al producto amarillo.

Análisis.

Calculado para	% Pt	% Cl
Pt(NO <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> py <sub>2</sub>	38.61	21
Obtenido	38.56	20.1

Cloruro de nitrosilo:

fué obtenido por acción de NO<sub>2</sub>Na sobre ácido clorhídrico concentrado, (d: 1,18 g/ml), y luego destilado según la técnica de Morton y Wilcox (61).

Ataque de  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2$  con  $\text{ClNO}$  :

El  $\text{ClNO}$  se destiló a través de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en corriente de nitrógeno seco, burbujeando a través de suspensión clorofórmica de la muestra, que era protegida de la humedad ambiente por una columna de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ . El producto obtenido, de color verde amarillento, se secó al vacío ( $10^{-3}\text{mm}$  de Hg) a temperatura ambiente.

Análisis .

Calculado para	% Pt	% Cl	Cl/Pt
$\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2\text{ClNO}$	38.2	6.95	1/1
$\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2\text{Cl}_2\text{NO}$	39	14.2	2/1
Obtenido:	38.41	12.55	1,8/1

Métodos de análisis:Platino:

se determinó según la técnica descrita en la pg. 43.

Cloro :

se determinó según la técnica descrita en la pg. 43.

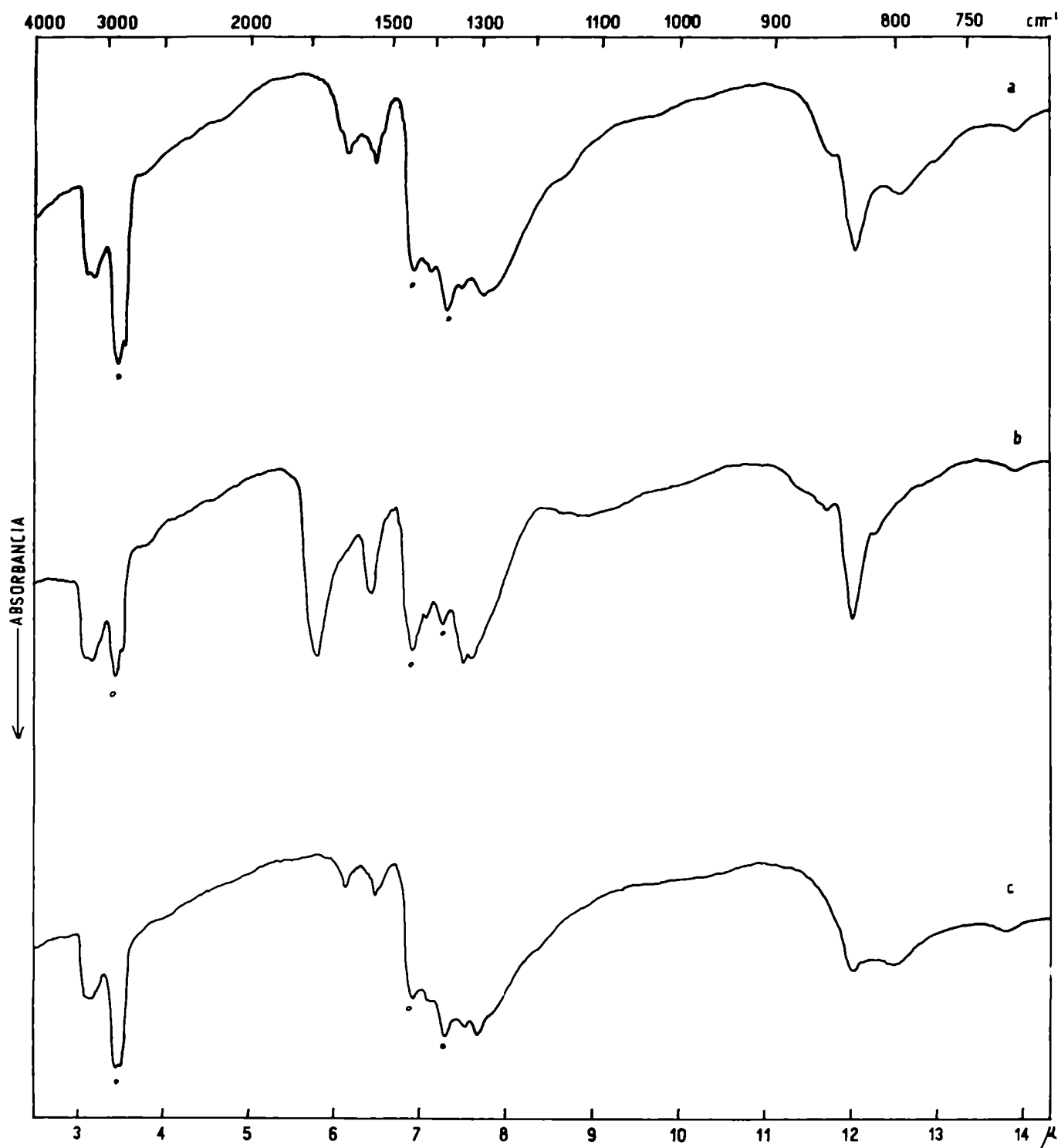


FIG. 8 ESPECTROS I.R. DE CIS -  $\text{Pi}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  Y SUS DERIVADOS

TABLA VIII

	NH <sub>3</sub>	NO <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	$\nu_3$ -NO <sub>2</sub>	$\nu_1$ -NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	$\nu_2$ -NO <sub>2</sub> y NH <sub>3</sub>
cis-Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3225 f		1545 m	1408 f	1342 f	1295 f	852 i
fig. 8, curva a	3144 f						830 f
idem + ClH, muestra verde, fig. 8, b	3225 f	1724 f	1547 m	1412 f	1331 f	1310 f	795 m
	3144 f						853 d
idem + ClH + H <sub>2</sub> O	3225 f		1543 m	1408 m	1326 f	1300 f	830 f
crisiales amarillos	3144 f						805 m
fig. 8, c.							

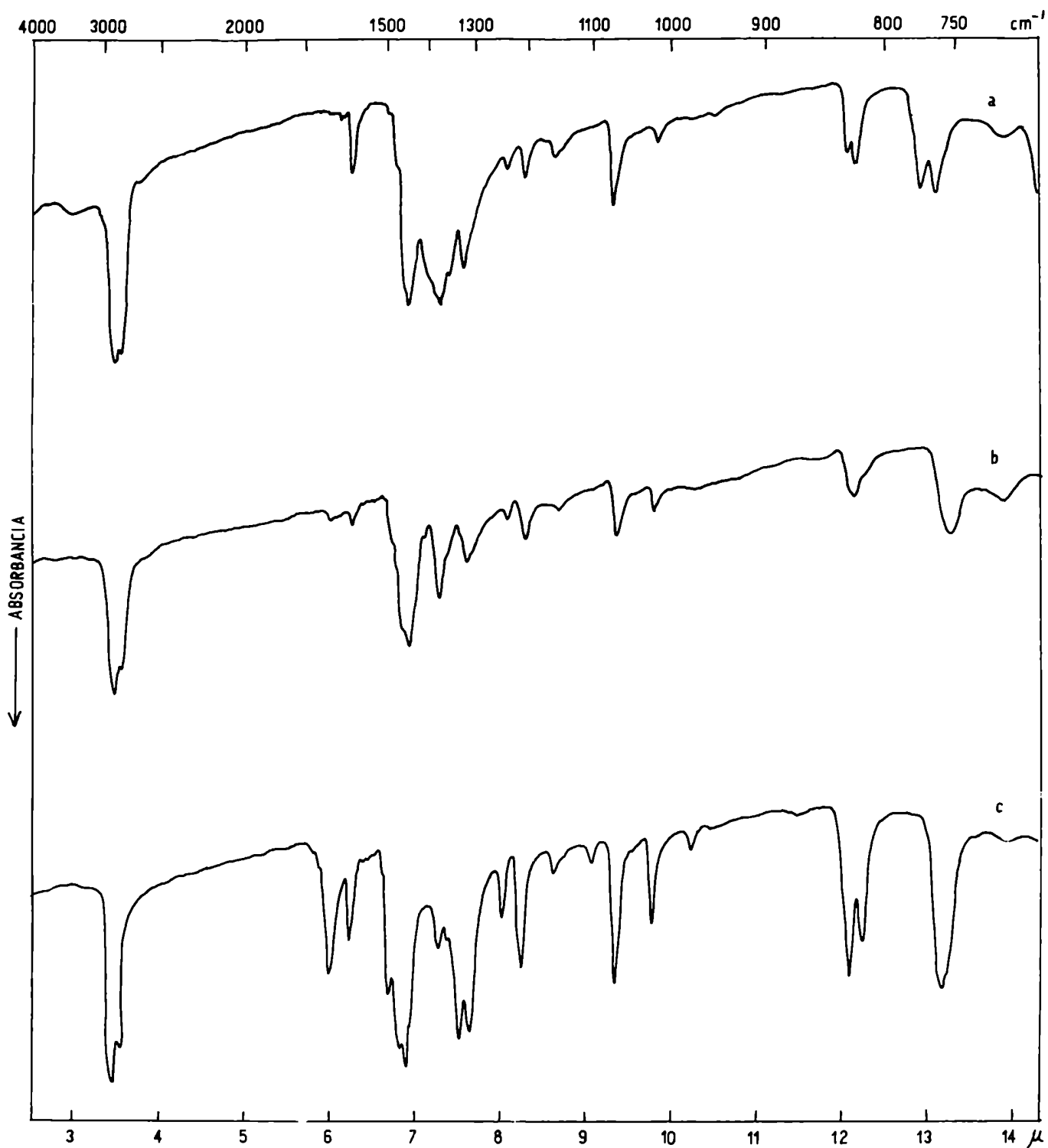


FIG. 9 ESPECTROS I.R. de CIS - Pt (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> PY<sub>2</sub> y SUS DERIVADOS.

TABLA IX

	NO <sup>+</sup>	$\nu_3$ -NO <sub>2</sub>	$\nu_1$ -NO <sub>2</sub>	$\nu_2$ -NO <sub>2</sub>
cis-Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> py <sub>2</sub> fig.9, curva a		1408 i	1324 f	830 m 823 m
idem. + HCl, muestra amarilla, fig.9,b		1410 i	1315 m	824 m
idem. + ClNO, muestra verde, fig. 9,c	1668 m		1329 f 1305 f	826 f 815 f

Las bandas correspondientes al grupo piridina coordinado, no tabuladas, se presentan en las zonas de absorción indicadas por Gill y colaboradores (58).



## ESPECTROS INFRARROJOS

### Parte experimental

Se utilizó un espectrógrafo Beckman IR-5 con prisma de cloruro de sodio, que permite estudiar la zona comprendida entre 4.000 y 650  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros infrarrojos se tomaron sobre muestras sólidas finamente divididas, suspendidas en Nujol, con ventanas de cloruro de sodio. No se utilizó la técnica de discos de bromuro de potasio por la alta probabilidad de intercambio entre el ión bromuro y los grupos negativos presentes en los complejos estudiados.

### CONCLUSIONES

I. Se investigó la acción del tetróxido de dinitrógeno sobre el ión  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ . Al trabajar con  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)$  se obtuvo como producto de la reacción el compuesto nitrosilo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{NO}](\text{NO}_3)_2$ , estable, diamagnético, formalmente 6-coordinado, con los grupos  $\text{NO}^+$  y  $\text{NO}_3^-$  probablemente ubicados perpendicularmente al plano de los grupos  $\text{NH}_3$ , en un ordenamiento tetragonal. Cuando se efectuó la reacción con  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  se obtuvo también un derivado nitrosilo cuyos espectros infrarrojos y análisis químicos indicaron que el ión  $\text{NO}_3^-$  reemplazaba parcialmente al ión  $\text{Cl}^-$ , además de producirse competencia entre ambos grupos como ligandos unidos al ión metálico central.

Las reacciones se efectuaron sobre muestras hidratadas y anhidras, en ausencia de solventes y en presencia de solventes como  $\text{Cl}_4\text{C}$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$ , con poder ionizante y fuerza donora considerablemente diferentes. Los resultados obtenidos permitieron suponer que la reacción entre el ión  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  y el  $\text{N}_2\text{O}_4$  involucraba los iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}^+$  como entidades reaccionantes, siendo favorecida la disociación heterolítica del  $\text{N}_2\text{O}_4$  por la presencia de trazas de agua o por un solvente apropiado.

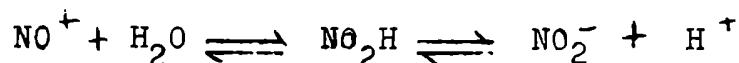
II. Se estudió la reacción entre  $N_2O_4$  y  $PtCl_4K_2$ , la cual condujo a la formación de un nitrato-nitrosil derivado del cloroplatinato(II) de potasio, inestable, posiblemente  $[PtCl_4(NO_3)NO]K_2$ , obteniéndose como producto final de la reacción mezclas de dicho compuesto con cloro-nitro- y cloro-nitro-nitrato- derivados de platino(II) y platino(IV).

III. Al investigar la acción del  $N_2O_4$  sobre el  $Pt(NO_2)_4K_2$  se observó que la reacción era muy sensible a cambios en las condiciones de trabajo. En ausencia de solventes, y en presencia de vestigios de humedad o de ácido nítrico, se obtuvo un nitrato-nitrosil derivado, poco estable, impurificado con productos de descomposición y con derivados de platino(IV). En presencia de acetato de etilo o con trazas de humedad, y dejando proseguir la reacción durante un lapso de 3-4 días, se obtuvo el derivado de platino(IV),  $[Pt(NO_2)_4(NO_3)_2]K_2$ .

La considerable labilidad de los nitrosil-derivados de los iones  $[PtCl_4]^-$  y  $[Pt(NO_2)_4]^{--}$ , comparados con el compuesto análogo derivado del ión  $[Pt(NH_3)_4]^{++}$ , se atribuyó a la mayor carga formal negativa sobre el ión central, en los aniones complejos de platino(II).

IV. Se estudió la reacción entre  $N_2O_4$  y el ión  $[Pd(NH_3)_4]^{++}$ . Como producto de dicha reacción se obtuvo un nitrato-nitrosil derivado, inestable, en el que los grupos amoníaco habían sido parcialmente reemplazados por grupos nitrato. La comparación de estos resultados con los obtenidos a partir del ión  $[Pt(NH_3)_4]^{++}$  señaló que la reacción estudiada configuraba un nuevo ejemplo de la ya conocida labilidad de los grupos unidos al ión paladio(II) respecto a reacciones de sustitución. El hecho de que el paladio(II) disponga de orbitales 4d, con mejor capacidad de recubrimiento que los orbitales 5d involucrados en el platino(II), justificaría la mayor labilidad del nitrosil-derivado de paladio(II).

V. Se investigó la acción del ácido clorhídrico sobre  $[Pt(NO_2)_4]K_2$  obteniéndose como resultado de esta reacción el compuesto  $[Pt(NO_2)_3Cl_2NO]K_2$ , explicándose la presencia del grupo nitrosonio coordinado por un equilibrio del tipo



fuertemente desplazado a la izquierda en medio ácido fuerte. El tratamiento prolongado de las muestras con ácido clorhídrico produjo la oxidación de platino(II)

a platino(IV), obteniéndose entonces derivados del ión metálico en su estado de oxidación más alto, de acuerdo con lo indicado por Vezeš (55).

VI. Como resultado de la reacción entre *cis*- $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  y ácido clorhídrico, se obtuvo el compuesto  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{NOCl}_2$ , contrariamente a lo indicado por Griffith (38) y confirmando los resultados de Keefoed (57). De la solución acuosa de este producto se pudo obtener por cristalización  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}$ . En cambio, al reaccionar *cis*- $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2$  con HCl se obtuvo como producto final el derivado de platino(IV)  $\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3\text{py}_2$ ; en una primera etapa este ataque produjo un compuesto intermedio inestable que no pudo ser aislado. Por su parte, la reacción de *cis*- $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2$  con ClNO dió lugar a la formación de un producto mezcla de  $\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{py}_2\text{Cl}_2\text{NO}$  y  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2\text{ClNO}$ , por lo cual se supuso que el intermediario de la reacción con ácido clorhídrico podría ser también un derivado nitrosilo.

La comparación de los resultados obtenidos con  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  y  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{py}_2$  indicó que en ambos casos la presencia del grupo nitrosonio podía ser explicada por un equilibrio similar al indicado en el punto V en conexión con la reacción entre  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$  y HCl. Se pudo

explicar la mayor labilidad del nitrosil derivado de  $\text{Pt}(\text{NO})_2\text{py}_2$  por la competencia entre  $\text{NO}^+$  y piridina como aceptores de electrones retrodonados desde el ión metálico central, efecto que también permitió justificar la facilidad con que se produce la oxidación del metal a platino(IV) en el caso del derivado de  $\text{Pt}(\text{NO})_2\text{py}_2$ .

BIBLIOGRAFIA

1. Gray, The chemistry of  $N_2O_4$ . The Royal Institute of Chem., Lectures, Monographs and Reports, N<sup>o</sup>. 4, (1958).
2. Sisler, Chemistry in Non-aqueous solvents, Chap. IV, Reinhold, (1961).
3. Addison, on Free Radicals in Inorganic Chemistry, p.131, Advances in Chemistry, N<sup>o</sup> 36 (1962).
4. Gray and Joffe, Chem.Rev., 55, 1069 (1955).
5. Smith and Herberg, J.Chem.Phys., 25, 1282 (1956).
6. Clusius and Vecchi, Helv.Chim.Acta, 36, 930 (1953).
7. Goulden and Millen, J.Chem.Soc., 2620 (1950).
8. Addison and Hathaway, Recent aspects of the Inorg.Chem. of Nitrogen, p.33, Special Publ., N<sup>o</sup> 10, Chem. Soc. London, (1957).
9. Comyns, J.Chem.Soc., 1557 (1955).
10. Comyns, Nature, 172, 491 (1953).
11. Drago and Purcell, Progress in Inorg.Chem., Vol.6, p.271, Interscience , (1964).
12. Addison, Lewis and Thompson, J.Chem.Soc., 2829 (1951).
13. Addison and Logan, International Conference on Coordination Chem., p.161, Special Publ., N<sup>o</sup> 13, Chem.Soc. London, (1959).

14. Addison and Lewis, Quart.Rev., 2, 115 (1955).
15. Alderman, Owston and Rowe, J.Chem.Soc., 668 (1962).
16. Gleu and Büddeker, Z.anorg.Chem., 268, 202 (1952).
17. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic & Coordination Compounds, pg. 72, J. Wiley and Sons, (1963).
18. Lewis, Irving and Wilkinson, J.Inorg. & Nucl.Chem., 2, 32, 38 (1958).
19. Bailor, Chem. of Coordination Compounds, pg. 28.
20. Jörgensen, J.prakt.Chem., (2) 23, 227 (1881)
21. Jörgensen, Z.anorg.Chem., 5, 185 (1894).
22. Cotton and Soderberg, J. Am.Chem.Soc., 2, 572 (1963).
23. Carlin and Baker, J.Chem.Soc., 5008 (1964).
24. Gatehouse, Livingston y Nyholm, J.Chem.Soc., 4222, (1957).
25. Mizushima y Quagliano, J.Am.Chem.Soc., 75, 4870 (1953).
26. Addison y Gatehouse, J.Chem.Soc., 613 (1959).
27. Baunister y Cotton, J.Chem.Soc., 2276 (1960).
28. Cotton, Goodgame y Soderberg, Inorg.Chem., 2, 1162 (1963).
29. Cernjaev y Henning, Izvest.Inst.Izuceniju Platiny (Moscow), 11, 46 (1933).
30. Keefoed, Diss.Kopenhagen, S., 35 (1894).
31. Hadow, J.Chem.Soc., 19, 345 (1866).
32. Gerdes, J. prakt.Chem., (2), 26, 257 (1882).



33. *Cleve*, Nova Acta Soc.Sci Upsaliensis (3), Nº 5, 118 (1866).
34. Eskenazi, Tesis, Univ. Buenos Aires, Fac. C.E.y Nat., (1962).
35. Nakamoto, Conf. cit. 17, pg. 143.
36. Nyholm, Proc. Chem. Soc. London, 273 (1961).
37. Harris, Nyholm y Stephenson, Nature, 177, 1127 (1956).
38. Griffith, Lewis y Wilkinson, J.Chem.Soc., 775 (1961).
39. Cotton y Wilkinson, Advanced Inorg.Chem., pg. 627, Interscience, (1962).
40. Brauer, Química Inorgánica preparativa, pg. 303, Reverté (1958).
41. Reiset, Ann. Chim.Phys., (3) 11, 417 (1844).
42. Keller, en Inorganic Syntheses, II, 250 (1946).
43. Kolthoff y Sandell, Tratado de Química Anal. Cuantitativa, pg. 486, ~~Ed.~~ (1948).
44. Gelman y Maximova, Compt.Rend.Acad.Sci. URSS, 24, 748 (1939).
45. Griffith, Tesis, Imperial Colloge, London, (1960).
46. Nakamoto, Conf. cit. 17, pg. 154.
47. Chatt, J.Chem.Soc., 4073 (1959).
48. Cernjaev y Peizner, Ann. Inst. Platiny, Nº 11, 33 (1933).
49. Cernjaev, Ann.Inst. Platiny, Nº 8, 55 (1931).

50. Cernjaev y Babaeva, Ann.Sect.Pt, Inst. Chin.G. (URSS)  
Nº 13, 59 (1936).
51. Keller, en Inorganic Syntheses, II, 247 (1946).
52. Miolatti, Atti. Lin., 5, 355 (1896).
53. Eskenazi, Raskovan y Levitus, Chem. and Ind., 1327  
(1962).
54. Booth y Chatt, J.Chem.Soc., 2099 (1962).
55. Vezes, Ann.Chim.Phys., 6 (29), 211 (1893).
56. Vogel, Quantitative Inorganic Analysis, 2º Ed.  
Longmans, Green & Co., New York, (1955).
57. Keefoed, On nagle Nitroso Platinammoniakferbild.,  
Akad.Afh.Kopenhagen (1894).
58. Gill et al., J.Inorg.Nucl.Chem., 18, 79 (1961).
59. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Pt, Teil D,  
231,
60. Gmelins Handb. anorg.Chem., Teil D, 283.
61. Morton y Wilcox, en Inorganic Syntheses, IV, 48,  
McGraw-Hill, (1953).

*Leicester Prof* *Phenix*