

Σύμπλοκες Ενώσεις του Νικελίου. Σύστημα d^8

1. Εισαγωγικά στοιχεία για την χημεία των συμπλόκων ενώσεων του Ni(II).

Υπάρχει στην βιβλιογραφία ένας εξαιρετικά μεγάλος αριθμός συμπλόκων του Ni(II). Ο μεγαλύτερος αριθμός ένταξης που έχει παρατηρηθεί είναι έξι (6) στα οκταεδρικά και στα τετραγωνικά παραμορφωμένα σύμπλοκα. Το Ni(II) σχηματίζει επίσης πολλά πενταενταγμένα σύμπλοκα (με δομή τετραγωνικής πυραμίδας ή τριγωνικής διπυραμίδας) καθώς και τετραενταγμένα (επίπεδα τετραγωνικά και τετραεδρικά). Πρέπει να σημειωθεί πάντως, ότι τα τετραεδρικά σύμπλοκα του Ni(II) είναι περισσότερο σπάνια από τα αντίστοιχα του Co(II) όπως αυτό αναμένεται από την ενέργεια σταθεροποίησης του κρυσταλλικού τους πεδίου. Χαρακτηριστικό της χημείας ένταξης του νικελίου(II) είναι ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των παραπάνω στερεοχημειών είναι μικρή, με αποτέλεσμα να υπάρχει ισορροπία μεταξύ διαφόρων ισομερών και μορφών σε διάλυμα, ενώ έχει παρατηρηθεί συγκρυστάλλωση συμπλόκων του Ni(II) με δύο διαφορετικές δομές. Εδώ θα συζητήσουμε που υπάρχουν κυρίως σε μια μόνο μορφή.

Κατιονικά σύμπλοκα. Η αντικατάσταση των μορίων του νερού στο $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ από μόρια που έχουν άτομα δότες αζώτου οδηγεί συχνά σε αλλαγή χρώματος από πράσινο σε βιολετί σαν αποτέλεσμα του νέου πεδίου υποκαταστατών γλυρω από το μέταλλο. Σε πυκνά διαλύματα αμμωνίας σχηματίζεται το εξαάμινο κατιόν $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, και μπορεί εύκολα να καταβυθιστεί υπό μορφή αλογονούχων αλάτων. Η αιθυλενοδιαμίνη δίνει οκταεδρικά χηλικά σύμπλοκα που περιέχουν το ιόν $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$. Υπάρχει ακόμα μια ποικιλία συμπλόκων ενώσεων του Ni(II) με διαφορετικούς υποκαταστάτες στη σφαίρα ένταξης, όπως για παράδειγμα η ένωση $\{[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_2)]\text{BF}_4\}_n$ που είναι πολυμερής μέσω γεφυρωμένου νιτρώδους ανιόντος και περιέχει παραμορφωμένα οκταεδρικά κατιόντα. Το μονομερές κατιόν $[\text{Ni}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^+$, το οποίο έχει τέσσερα άτομα αρσενικού στο ισημερινό επίπεδο, και ο ένας υποκαταστάτης βρίσκεται στη μορφή κατιόντος ελεύθερης ρίζας.

Οι αριθμοί ένταξης διαφορετικοί από έξι είναι αρκετά σπάνιοι σε κατιονικά σύμπλοκα. Υπάρχουν μερικά πενταενταγμένα σύμπλοκα όπως αυτά της μορφής $[\text{NiLCl}]^+$, όπου το L είναι τετραδοντικός υποκαταστάτης. Τετραενταγμένα σύμπλοκα του Ni(II) υπάρχουν μόνο στην περίπτωση που οι υποκαταστάτες είναι ογκώδεις, όπως στη περίπτωση του εξαμεθυλφωσφοραμιδίου στο σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{HMPA})_4](\text{ClO}_4)_2$.

Ουδέτερα σύμπλοκα. Οι αντιδράσεις αλάτων του δισθενούς νικελίου με μόρια που περιέχουν άτομα δότες, ιδιαίτερα άτομα αζώτου και φωσφόρου, οδηγούν στο σχηματισμό μεγάλης ποικιλίας ουδετέρων συμπλόκων. Οι κυριότεροι γενικοί τύποι

αυτών των συμπλόκων είναι NiX_2L_2 (που μπορεί να είναι οκταεδρικά, επίπεδα τετραγωνικά, ή και τετραεδρικά), αλλά υπάρχουν και σύμπλοκα της μορφής NiX_2L_4 και NiX_2L (όπου $\text{L} =$ μονοδοντικός υποκαταστάτης και $\text{X} =$ μονοανιόν). Αυτές οι σύμπλοκες ενώσεις μπορούν να παρασκευαστούν από άμεση αντίδραση μεταξύ του άλατος και του υποκαταστάτη, ή από τη θερμική διάσπαση των συμπλόκων της μορφής $[\text{NiL}_6]\text{X}_2$, η οποία συνήθως περνάει από σταθερά ενδιάμεσα της μορφής NiL_4X_2 , NiL_2X_2 και NiLX_2 . Τα σύμπλοκα της πυριδίνης μπορούν να δείξουν τα χαρακτηριστικά αυτής της ομάδας συμπλόκων ενώσεων. Η άμεση αντίδραση μεταξύ χλωριούχου νικελίου(II) με πυριδίνη οδηγεί στον σχηματισμό του πράσινου *trans* οκταεδρικού συμπλόκου $[\text{NiCl}_2(\text{py})_4]$. Θέρμανση πάνω από τους 110°C οδηγεί σε απελευθέρωση δύο μορίων πυριδίνης και στον σχηματισμό του επίσης οκταεδρικού πολυμερούς συμπλόκου $[\text{NiCl}_2(\text{py})_2]$ που είναι κίτρινο. Η θέρμανση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τους 170°C οδηγεί στην απελευθέρωση ενός ακόμα μορίου πυριδίνης και στον σχηματισμό του συμπλόκου $[\text{NiCl}_2(\text{py})]$. Το σύμπλοκο κατιόν με έξι μόρια πυριδίνης στη σφαίρα ένταξης σχηματίζεται μόνο στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται άλατα με ανιόντα που έχουν μικρή ικανότητα ένταξης στο νικέλιο(II), όπως για παράδειγμα τα νιτρικά στο σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{py})_6](\text{NO}_3)_2$.

Οι υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα δότες φωσφόρου οδηγούν συνήθως στο σχηματισμό τετραενταγμένων συμπλόκων. Οι τριαλκυλοφωσφίνες δίνουν επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του γενικού τύπου $\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2$ ενώ οι αρυλοφωσφίνες δίνουν συνήθως τετραεδρικά σύμπλοκα του γενικού τύπου $\text{NiX}_2(\text{PAr}_3)_2$.

Πολλά χηλικά σύμπλοκα του $\text{Ni}(\text{II})$ σχηματίζονται από ανιονικούς υποκαταστάτες όπως οι β-δικετόνες, οι σαλικυλαλδιμίνες, και οι διοξίμες. Το πιο γνωστό σύμπλοκο αυτού του τύπου είναι το λαμπερό κόκκινο δις(διμεθυλο)γλυοξιμάτονικέλιο(II). Καταβυθίζεται ποσοτικά 'όταν σε ένα αμμωνιακό διάλυμα $\text{Ni}(\text{II})$ προστεθεί αλκοολικό διάλυμα διμεθυλγλυοξίμης. Η δομή του έχει αρκετά ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά, όπως περιγράφονται παρακάτω.

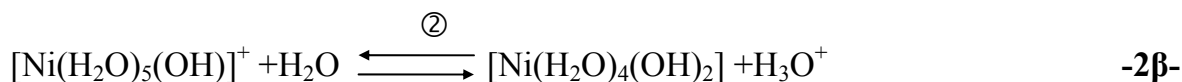
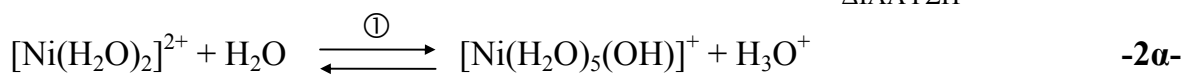
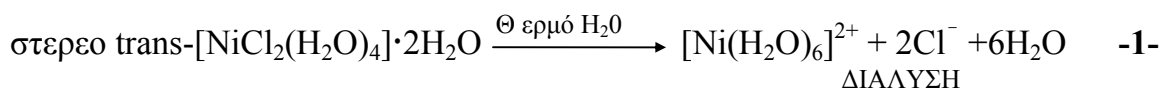
Ανιονικά σύμπλοκα. Τα τετραεδρικά σύμπλοκα M^1_2NiX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) παρασκευάζονται άμεσα από την αντίδραση των αντιστοίχων αλάτων του νικελίου και τα άλατα ενός τεταρτοταγούς αμμωνίου ή ενός φωσφονίου σε νιτρομεθάνιο ή αιθανόλη. Δεν μπορούν να παρασκευαστούν άμεσα σε νερό εξαιτίας του ανταγωνισμού των μορίων του νερού με τα αλογονοιόντα στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου. Τα υποκατεστημένα τετρααλογονονικελικά άλατα, όπως το $[\text{NiBr}_3(\text{PPh}_3)]^-$, μπορούν να παρασκευαστούν αν στο μίγμα της αντίδρασης υπάρχει και ο δεύτερος υποκαταστάτης, και έχουν τετραεδρική παραμορφωμένη γεωμετρία. Αυτά τα σύμπλοκα έχουν έντονο μπλέ χρώμα και υψηλές μαγνητικές ροπές όπως αναμένεται για τετραεδρικά d^6 σύμπλοκα. Τα τετραφθόρο $[\text{NiF}_4]^{2-}$ και τα τριαλογόνο $\text{M}^1[\text{NiX}_3]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) σύμπλοκα του $\text{Ni}(\text{II})$ έχουν οκταεδρικές γεωμετρείες.

Το τετρακύανο ανιόν $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ σχηματίζεται όταν διαλύσουμε το κυανίδιο του νικελίου σε διάλυμα κυανιούχου καλίου απ' όπου και κρυσταλλώνεται το

πορτοκαλόχρωμο $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$. Αυτό το άλας είναι διαμαγνητικό και περιέχει το επίπεδο τετραγωνικό ανιόν $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Η συνολική σταθερά σχηματισμού αυτού του συμπλόκου ανιόντος είναι πολύ μεγάλη και τα κυανιούχα δεν μπορούν να αντικατασταθούν από τη σφαίρα ένταξης ούτε από τη διμέθυλογλυοξίμη, ούτε από το EDTA.

Παρασκευή και καθαρισμός του κατιονικού συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$

1. Ένρεση όλων των Δυνατών Πληροφοριών από τα Handbooks για τα Αρχικά Αντιδραστήρια
2. Ένρεση όλων των Δυνατών Πληροφοριών από τα Handbooks για το Προϊόν
3. Χημικές και ποσοτικές εξισώσεις

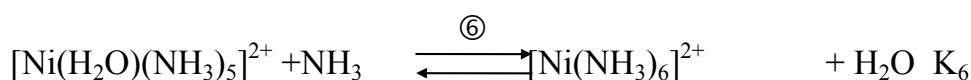
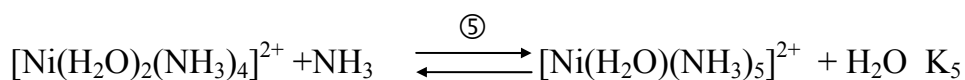
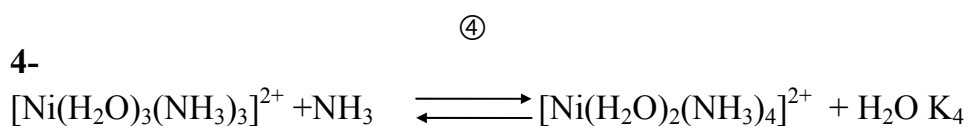
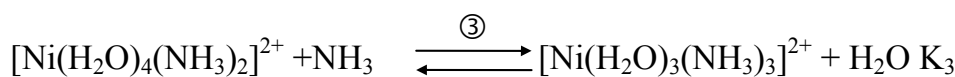
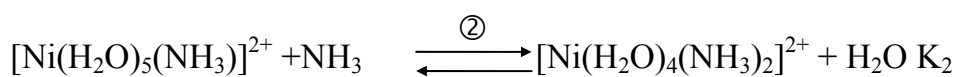
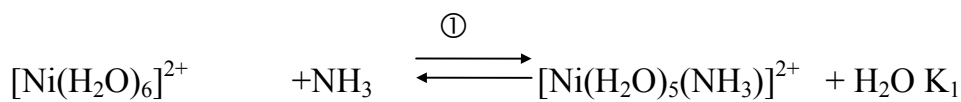
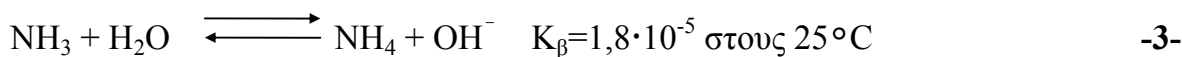


$$(2\alpha) \rightarrow K_1' = \frac{\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+\} \cdot \{\text{H}_3\text{O}^+\}}{\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\}} = 10^{-8,9}$$

$\text{p}K_1' = -\log K_1' = 8,9 \rightarrow$ το διάλυμα ΕΛΑΦΡΩΣ ΟΞΙΝΟ

(2α) $\rightarrow K_2'$ ανάλογα

Οι K_1' και K_2' μετρώνται ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ $K_1' \ll K_2'$



$K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6$ διαδοχικές σταθερές σχηματισμού ή σταθερότητας

Οι $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6$ προσδιορίζονται πειραματικά και είναι

$$K_1 > K_2 > K_3 > K_4 > K_5 > K_6$$

Το $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ είναι ΕΥΚΙΝΗΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ, ΟΧΙ ΑΔΡΑΝΕΣ

$$K_1 = \frac{\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}\}}{\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\} \{\text{NH}_3\}} = 10^{2,8}$$

$$K_2 = (\text{ανάλογα}) = 10^{2,2}$$

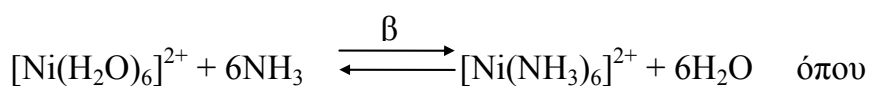
$$K_3 = (\text{ανάλογα}) = 10^{1,7}$$

$$K_4 = (\text{ανάλογα}) = 10^{1,2}$$

$$K_5 = (\text{ανάλογα}) = 10^{0,8}$$

$$K_6 = \frac{\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}\}}{\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}\} \{\text{NH}_3\}} = 10^{0,03}$$

Η συνολική αντίδραση μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



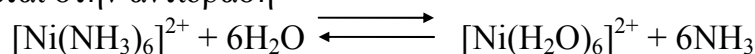
$$\beta = \frac{\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}\}}{\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\} \{\text{NH}_3\}^6} \quad \text{η ολική σταθερά σχηματισμού}$$

Εύκολα αποδεικνύεται ότι: $\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 = 10^{8,7} \rightarrow$

\rightarrow το $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ είναι θερμοδυναμικά σταθερό.

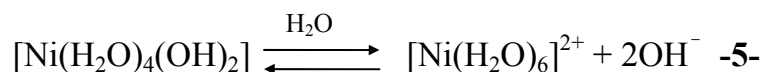
$$\text{Μια άλλη έκφραση : } \frac{1}{\beta} = K_{\text{αστ.}} = \frac{\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\} \{\text{NH}_3\}^6}{\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}\}} = 10^{-8,7}$$

Η $K_{\text{αστ.}}$ αναφέρεται στην αντίδραση



και όσο μικρότερη είναι, τόσο θερμοδυναμικά σταθερότερο είναι το σύμπλοκο.

Τέλος για την αντίδραση



έχουμε ότι $K_{sp} = \{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\} \{\text{OH}^-\}^2 = 1,6 \cdot 10^{-16}$, σχετικά μεγάλο.

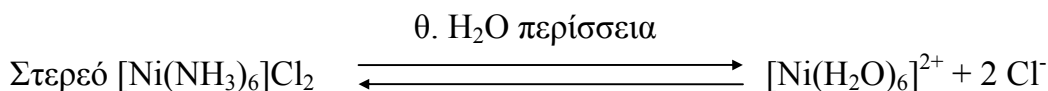
4. Πορεία

- α. Διάλυση 6.0 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25 mmol) σε 10 ml θερμού νερού. Λήψη pH διαλύματος. Αντιδράσεις **(1)** και **(2)**.
- β. Προσθήκη 12.5 ml NH_3 εμπορίου (162 mmol) σταγόνα - σταγόνα και με συνεχή ανάδευση. Αλλαγές χρωμάτων. Λήψη διαλύματος (πιθανόν αν παρατηρηθεί ενδιάμεσα σχηματισμός πρασίνου ιζήματος που θα επαναδιαλυθεί καθώς συνεχίζεται η προσθήκη της NH_3 του εμπορίου). Αντίδραση **(3)**, μετατόπιση της **(2)** προς τα δεξιά, αντίδραση **(5)**, μετατόπιση της **(5)** προς τα δεξιά, αντίδραση **(4)**.
- γ. Ψύξη του διαλύματος. Κατακρήμνιση μιας ποσότητας στερεού $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.
- δ. Προσθήκη άλλων 3 ml NH_3 εμπορίου. Αυξάνεται η συγκέντρωση της αμμωνίας, και άρα μετατοπίζονται οι **(4)** και **(5)** προς τα δεξιά.
- ε. Προσθήκη στο ψυχρό μίγμα 25 ml ψυχρής αιθανόλης 95 %. Συμπλήρωση της κατακρήμνισης. Το υπερκείμενο διάλυμα θα πρέπει να είναι σχεδόν άχρωμο.
- στ. Διήθηση υπό κενό με χωνί Buchner
- ζ. Εκπλυση με 2 x 8 ml EtOH 95 % για απομάκρυνση τυχόν ιχνών $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αλλά και καλύτερη ξήρανση. Τοποθέτηση του στερεού σε τρυβλίο Petri, ή μικρό ποτήρι ζέσεως ή μεγάλη ύαλο ωρολογίου.
- η. Ξήρανση σε ξηραντήρα CaCl_2 .
- θ. Ζύγιση.

5. Καθαρισμός

Ακολουθούμε πορεία καθαρισμού που είναι παρόμοια με την ανακρυστάλλωση, αλλά όχι ακριβώς ανακρυστάλλωση.

- α. Διαλύουμε το προϊόν μας στον ελάχιστο όγκο θερμής NH_3 του εμπορίου (υδρόλουτρο). **ΠΡΟΣΟΧΗ** : Όχι πολύ ώρα θέρμανση της NH_3 του εμπορίου γιατί μπορεί η NH_3 να εξατμιστεί και να προκύψει πράσινο διάλυμα σύμφωνα με την αντίδραση:

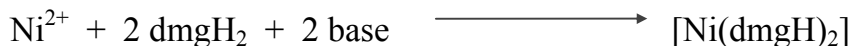


- β. Ψύξη σε Θ.Π.
- γ. Προσθήκη ψυχρής αιθανόλης 95 %. Κατακρήμνιση ιζήματος.
- δ. Διήθηση υπό κενό με Buchner.
- ε. Εκπλυση με μικρό όγκο αιθανόλης 95 %.
- στ. Ξήρανση σε ξηραντήρα κενού.
- ζ. Ζύγιση . Υπολογισμός συνολικής απόδοσης.

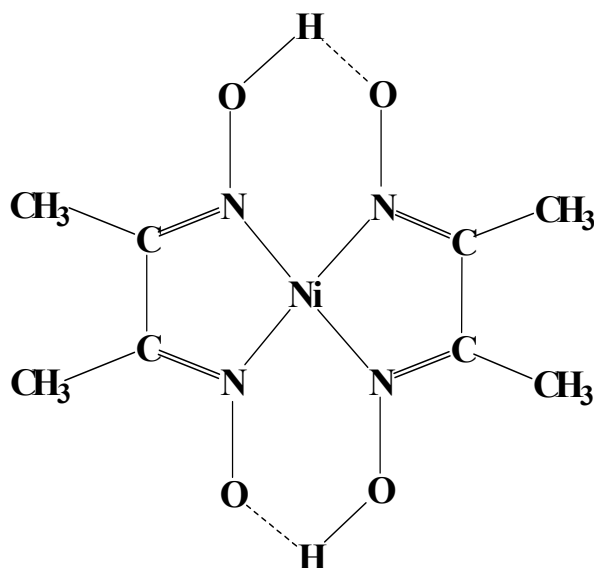
Σύνθεση του Χηλικού Συμπλόκου Δις(διμεθυλγλυοξιματο)νικέλιο(II), [Ni(dmgH)₂]

1. Γενικά για το [Ni(dmgH)₂]

Η γενική μέθοδος παρασκευής αυτού είναι η εξής:



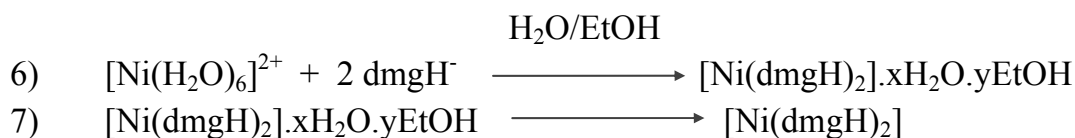
Η δομή του φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Η διμεθυλογλυοξίμη είναι μονοβασικό οργανικό οξύ και όταν ενωθεί με μεταβατικά μεταλλικά ιόντα δρά σαν διδοντικός υποκαταστάτης και δυνητικά μπορεί να δώσει χηλικά ή γεφυρωμένα σύμπλοκα. Η δομή του συμπλόκου είναι επίπεδη τετραγωνική με αριθμό ένταξης 4. Το άτομο του Ni βρίσκεται στο κέντρο ενός τετραγώνου που στις 4 κορυφές του υπάρχουν 4 άτομα αζώτου. Αυτά τα τετράγωνα συσφραεύονται στον κρύσατλο το ένα πάνω στο άλλο, έτσι ώστε τα άτομα του Ni να σχηματίζουν αλυσίδες με απόσταση 3.25 Å το ένα από το άλλο. Υπάρχουν επίσης ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου. Το σύμπλοκο αυτό είναι τόσο δυσδιάλυτο που χρησιμοποιείται για τον σταθμικό προσδιορισμό νικελίου.

2. Χημικές εξισώσεις

- 1) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6\text{NH}_3 + 2\text{Cl}^-$
- 2) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- 3) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$
 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + \text{H}_3\text{O}^+$
- 4) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{dmgH}_2 \rightleftharpoons \text{dmgH}^- + \text{H}^+$



3. Πορεία

α. 0.2 g του $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ διαλύονται σε 60 ml H_2O θερμοκρασίας 60 - 80 °C. Αλλαγή χρώματος σε πράσινο. Λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις (1), (2), και (3). Η μεγάλη συγκέντρωση του νερού οδηγεί την (1) προς τα δεξιά. Η ύπαρξη OH^- από την (2) οδηγεί τις (3α) και (3β) προς τα δεξιά. Διακρίνουμε θόλωμα ή ίζημα.

β. Προσθέτουμε σταγόνες $\text{HCl}_{(\pi)}$ μέχρι να διαλυθεί το ίζημα ή το θόλωμα. Λόγω της (4) η (3) μετατοπίζεται προς τα αριστερά και η (2) προς τα δεξιά.

γ. Προσθέτουμε 25 ml αλκοολικού διαλύματος διμεθυλγλυοξίμης 1% κ.β. ($\text{dmgH}_2 / \text{Ni}^{2+} : 2.5 / 1$). Χρησιμοποιούμε μικρή περίσσεια διμεθυλγλυοξίμης γιατί σε αντίθετη περίπτωση μπορεί να συμβεί κατακρύμνιση της dmgH_2 στο σύστημα $\text{EtOH} / \text{H}_2\text{O}$ οπότε προκαλείται ελάττωση της απόδοσης παρασκευής. Η (5) μετατοπίζεται προς τα αριστερά.

δ. Προσθέτουμε σταγόνες αραιού διαλύματος NH_3 μέχρι $\text{pH} = 7 - 7.5$. Με τη προσθήκη της NH_3 έχουμε την (2) και την (4), δηλαδή εξουδετέρωση των H^+ και μετατόπιση της (5) προς τα δεξιά. Κατά την προσθήκη της NH_3 για να πάρουμε ίζημα, θερμαίνουμε σε υδρόλουτρο. Το τελικό προϊόν καταβυθίζεται σαν ίζημα κόκκινου χρώματος όταν ισχύει η σχέση $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\} \cdot \{\text{dmgH}^-\}^2 > K_{\text{sp}}$

ε. Διήθηση με ηθμό Buchner, αφού έχει γίνει επαναφορά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έκπλυση με ψυχρό νερό.

στ. Ξήρανση στους 110 - 120 °C όλη τη νύχτα. Αντιδράσεις (6) και (7).

ζ. Ζύγιση και υπολογισμός απόδοσης παρασκευής.