

Contribución al estudio de los complejos de cobalto II^(*)

POR

JOSE GALVEZ FLORES

I N T R O D U C C I O N

El 2,2-dimetoxipropano se viene utilizando como agente de deshidratación desde hace algunos años, y los Dres. Martínez Sarrión (1) y Monserrat Bernal (2), lo emplearon en este Departamento de Química Inorgánica en sus trabajos de deshidratación de diferentes sulfatos. Asimismo, ha sido utilizado en su investigación sobre los hidratos del sulfato de níquel por nuestro colega el Dr. López López (3).

Los antecedentes inmediatos para la utilización del 2,2-dimetoxipropano los hallaron estos investigadores en el trabajo de Franz, "Synthesis of Anhydrous Aluminium Perchlorates" (4), que, a su vez, se fundamenta en las experiencias de Erley (5), Starke (6) y Meek, Drago y Piper (7).

Erley utiliza el 2,2-dimetoxipropano como simple agente de secado, para la preparación de muestras totalmente exentas de humedad en espectroscopia infrarroja, ya que las técnicas usuales de secado suelen dar resultados falsos, e incluso pueden producir la degradación de la muestra.

(*) Resumen de la Tesis Doctoral del autor.

(1) MARIA LUISA MARTINEZ SARRION, Tesis Doctoral. Universidad de Murcia (1967).

(2) F. MONSERRAT BERNAL, Tesis Doctoral. Universidad Murcia (1967).

(3) G. LOPEZ LOPEZ, Tesis Doctoral.

(4) G. FRANZ, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 737 (1963).

(5) D. S. ERLEY, Anal. Chem. 29, 1564 (1967).

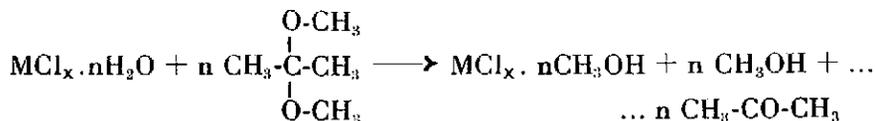
(6) K. STARKE, J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 77 (1959).

(7) D. W. MEEK, R. S. DRAGO y T. S. PIPER, Inorg. Chem. 1, 285 (1962).



Starke lo usa para la obtención de compuestos anhidros, y Meek en la deshidratación previa para la obtención de complejos.

En el caso de la deshidratación de los cloruros, observa Starke que se obtiene el cloruro metálico solvatado con metanol, de acuerdo con la reacción :



en vez del compuesto anhidro. Por otra parte, según este mismo autor, F. C. Burns (8) realizó experiencias de deshidratación con los nitratos de cromo III y hierro III.

Otros intentos, sin embargo, han fracasado. Así Vickenden (9), no consiguió deshidratar el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{ClO}_4)_2$, resultado al que llegó utilizando pentóxido de fósforo.

Nos propusimos encaminar nuestro trabajo hacia la obtención del nitrato de cobalto anhidro, por acción del 2,2-dimetoxipropano sobre la sal hidratada, de manera semejante a los trabajos anteriormente citados. El nitrato de cobalto anhidro se puede obtener según los métodos de Guntz y Martin; el primero de los cuales se basa en la acción del pentóxido de dinitrógeno sobre una disolución del hexahidrato en ácido nítrico concentrado (10), y, el segundo, en la reacción entre el cobalto finamente dividido y el nitrato de plata disuelto en amoníaco líquido (11). Los resultados de Guntz y Martin han sido discutidos por Katzin y Ferraro (12) en un interesante trabajo, en el que a partir del estudio del sistema acetona-agua-nitrato de cobalto llegan a obtener $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$.

Los intentos de desolvatar estos compuestos llevan a su descomposición. Al mismo resultado había llegado con anterioridad Lescoeur (13) al intentar deshidratar por calentamiento el hexahidrato. Katzin y Ferraro sugieren que lo que realmente obtuvieron Guntz y Martin pudieron ser complejos en los que los compuestos nitrogenados (amoníaco, pentóxido de dinitrógeno, tetróxido de dinitrógeno) estuvieran coordinados al cobalto estabilizando la sal.

(8) F. C. BURNS, Thesis. University of Kentucky.

(9) A. E. WICKENDEN and R. A. KRAUSE, *Inorg. Chem.* **4**, 404 (1965).

(10) A. GUNTZ et M. MARTIN, *Bull. Soc. Chim. France*, **5**, 1009 (1909).

(11) A. GUNTZ et M. MARTIN, *Bull. Soc. Chim. France*, **7**, 322 (1910).

(12) L. I. KATZIN and J. R. FERRARO, *J. Chem. Soc.* **72**, 5451 (1950).

(13) LESCOEUR, *Ann. Chim. Phys.*, **7**, 416 (1896).

Por otra parte, Lever (14) utiliza nitrato de cobalto, deshidratado con 2,2-dimetoxipropano, en su trabajo de obtención de diversas aminas del nitrato de cobalto y, asimismo, Biagetti y Haendler (15) dicen obtener el nitrato de cobalto anhidro como paso previo para la síntesis de los compuestos:



Estos autores obtienen el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ deshidratando con 2,2-dimetoxipropano el compuesto hidratado o bien tratando una disolución metanólica de nitrato de plata con cobalto en polvo, con agitación, durante veinticuatro horas.

Tanto Lever como Biagetti, no llegan a aislar el nitrato de cobalto anhidro en estado sólido, sino que lo obtienen solamente en disolución bien en 2,2-dimetoxipropano o en metanol. Y es a partir de esas disoluciones de donde realizan la preparación de otros compuestos.

Pensamos nosotros que a partir de dichas disoluciones también se podrían obtener las correspondientes especies anhidras. Para ello, bastaría eliminar el exceso de disolvente, más las sustancias —metanol y acetona— producidas en el proceso hidrolítico de deshidratación, a temperatura baja, con objeto de no alcanzar la de descomposición del nitrato. Esa eliminación quedaba muy favorecida por la volatilidad de todas y cada una de las tres sustancias a eliminar: acetal, metanol y acetona (acetona, p.e. 56,13°C, presión de vapor a 21,8°C, 200 mm. de mercurio; metanol p.e. 64,46°C, presión de vapor a 20,9°C, 100 mm. de mercurio; acetal, p.e. 80-83°C). Y con esta idea abordamos, concretamente, la obtención del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ a partir de las disoluciones obtenidas siguiendo las indicaciones de Lever y Biagetti y que acabamos de describir. Con el convencimiento de que si lográbamos obtener ese nitrato anhidro, el método, en sus líneas generales, sería aplicable también a la obtención de otros compuestos anhidros inasequibles o difíciles de obtener por los procedimientos ya conocidos.

Sin embargo, como se describe posteriormente, en la Sección I-1, al intentar deshidratar el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 2,2-dimetoxipropano, en frío, en vez de obtener una disolución, de acuerdo con la bibliografía citada, se nos formó un precipitado, al propio tiempo que descendía considerablemente la temperatura del sistema. Se pensó que la sustancia que se había separado pudiera ser el nitrato de cobalto anhidro, pero los primeros análisis efectuados nos hicieron descartar tal hipótesis, ya que los va-

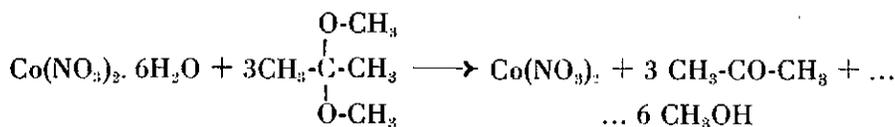
(14) A. B. P. LEVER, *Inorg. Chem.*, 4, 1042 (1965).

(15) R. V. BIAGETTI and H. HAENDLER, *Inorg. Ch.*, 5, 383 (1966).

lores obtenidos en las determinaciones cuantitativas de cobalto eran demasiado bajos, del orden del 15 %, mientras que el porcentaje de cobalto en el nitrato de cobalto anhidro es superior al 32 %.

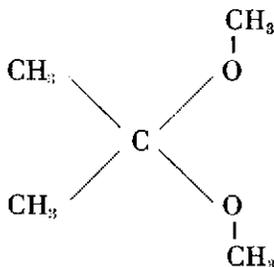
Aunque las primeras determinaciones de cobalto no fueron muy precisas, por las razones que se exponen posteriormente, los valores obtenidos nos indicaban que el peso molecular de la sustancia formada debía ser, aproximadamente, cuatrocientos.

Supusimos, entonces, que la sustancia sólida formada había de ser un complejo de nitrato de cobalto. Ahora, bien, los posibles ligandos eran el 2,2-dimetoxipropano, y la acetona y metanol formados en el proceso de deshidratación, de acuerdo con la reacción :



Lógicamente, el 2,2-dimetoxipropano, que se encuentra en mucha mayor concentración que los otros compuestos, parecía debía ser el ligando.

La estructura de su molécula, que se puede representar por :



favorecería la formación del complejo, un quelato en este caso. Sin embargo, no hemos encontrado ninguna referencia en la bibliografía sobre complejos de esta sustancia.

Por otra parte, según Jorgensen (16), la acetona tiene poca aptitud para actuar como ligando, mientras que, de acuerdo con el estudio espectrofotométrico de Katzin y Gebert (17), el metanol puede desplazar al Cl⁻ del complejo [CoCl₄]⁻ en una disolución diluida de cloruro cobaltoso en metanol; este efecto es mucho menos marcado para la acetona.

Intentamos hacer un análisis cualitativo de acetona, según los méto-

(16) C. KLIXBULL JORGENSEN, «Inorganic Complexes», pág. 104. Academic Press, London (1963).

(17) L. I. KATZIN and E. GEBERT, J. Chem. Soc., 72, 5464 (1965).

dos de Fabinyi (18) y E. Legal (19), pero fracasamos, debido a la interferencia del hidróxido de cobalto que se forma en el proceso, al trabajar en medio fuertemente básico. El análisis cualitativo de metanol, según F. Buscarons (20), no fue concluyente, por interferir el color rosado de la disolución con el color rojo que indica la presencia de dicho compuesto. No obstante, se observó una intensificación del color. En cualquier caso, como en la hidrólisis del 2,2-dimetoxipropano se forman acetona y metanol, nada podemos concluir de una reacción positiva para metanol en medio acuoso. Como después se indica, la cromatografía en fase gaseosa nos resolvió este problema cualitativa y cuantitativamente.

En las páginas siguientes, en la parte experimental, se especifican las técnicas utilizadas y los resultados obtenidos, tanto en el tratamiento del nitrato de cobalto hidratado con 2,2-dimetoxipropano, en frío y en caliente como en la reacción ($\text{AgNO}_3 + \text{Co}$) en metanol.

Asimismo, se estudian, a continuación, las propiedades del compuesto obtenido y sus productos de reacción con el amoníaco y diversas aminas aromáticas. Por último, los espectros de absorción en el infrarrojo de los compuestos citados completan nuestro estudio.

En primer lugar, procedemos a un breve estudio del nitrato de cobalto hexahidratado, haciendo hincapié en algunos aspectos interesantes del ión $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$.

BREVE ESTUDIO SOBRE EL NITRATO DE COBALTO II

La especie estable del nitrato de cobalto II es el hexahidrato. Se prepara por evaporación, a temperatura inferior a $50-55^\circ\text{C}$, de una disolución acuosa de dicho nitrato de cobalto II, obtenida disolviendo en ácido nítrico diluido carbonato, óxido o hidróxido de cobalto II. También se puede preparar atacando el metal con ácido nítrico. Por debajo de 21°C . cambia a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y por encima de $55,5^\circ\text{C}$ a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Se presenta en forma de cristales rojos, monoclinicos, delicuescentes al aire húmedo y eflorescentes al aire seco.

La sal sufre una fusión acuosa, hacia 51°C , dando lugar a un líquido rojo, que después pasa a azul y que, a partir de 70°C , se descompone en óxidos de nitrógeno y una mezcla de óxidos de cobalto.

(18) R. FABINYI, Chem. Zentr. 1900 II, 302. Ntra.; F. FEIGL, «Spot Test in Organic Analysis», 445, Elsevier. Amsterdam (1966).

(19) E. LEGAL. Jahresber. Fortsch. chem. u. verwandter Theile anderer Wissenschaften (1883), 1648. Ntra.: F. FEIGL, «Spot Tests...», pág. 209. Elsevier Amsterdam, 1966.

(20) F. BUSCARONS, J. L. MARINS y J. CLAVER. Anal. Chim. Acta, 3 (1949), 310, 417. Nuestra: F. FEIGL. «Spot Tests...», pág. 175.

La solubilidad en agua ha sido estudiada por Funk, y varía desde 29,49 gramos de la especie anhidra en 100 gramos de disolución a -14°C ., hasta 77,21 gramos, a 91°C . También ha sido estudiada su solubilidad en varios disolventes orgánicos, particularmente en alcoholes y cetonas; en etanol es muy elevada (21).

En el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ las seis moléculas de agua están ligadas al cobalto, formando el catión octaédrico $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$, que es paramagnético. Como el ión Co^{++} tiene una estructura electrónica d^7 , puede presentar dos configuraciones posibles, según la disposición de los electrones al producirse el desdoblamiento de los orbitales d degenerados por acción del campo de los ligandos en un entorno octaédrico.

Si el ligando crea un campo fuerte (gran valor de Δ_o), la diferencia de energía, Δ_o , será elevada y la configuración electrónica será $t_{2g}^5 e_g^2$ (complejo de spin bajo). Por el contrario, si el campo creado es débil (pequeño valor de Δ_o), la configuración será $t_{2g}^6 e_g^1$ (complejo de spin alto).

Para el ión $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ el valor de Δ_o , según C. K. Jorgensen (22) es de 9300 cm^{-1} . Este valor de Δ_o hace que el $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ se comporte como un complejo de spin alto, con la disposición electrónica $t_{2g}^5 e_g^2$.

Dado que un electrón colocado en un orbital no enlazante t_{2g} estabiliza la estructura en $\frac{2}{5} \Delta_o$, y si se coloca en un e_g disminuye su estabilidad en $\frac{3}{5} \Delta_o$, la situación en el $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ en términos energéticos, es:

$$- 5 \frac{2}{5} \Delta_o + 2 \frac{3}{5} \Delta_o = (-2 + \frac{6}{5}) \Delta_o = - \frac{4}{5} \Delta_o$$

Por tanto, se ha producido una estabilización por campo cristalino de $-\frac{4}{5} \Delta_o$.

En cuanto a las propiedades paramagnéticas del ión $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ era de esperar un momento magnético de:

$$\mu_s = g \sqrt{S(S+1)} = 2 \sqrt{\frac{3}{2} (\frac{3}{2} + 1)} \approx 3,87 \text{ M B.}$$

(MB = magnetón de Bohr)

Sin embargo, los compuestos octaédricos de Co^{2+} de spin alto, como el $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, presentan valores de μ que varían entre 4,7 y 5,2 MB;

(21) P. PASCAL: «Nouveau Traité de Chimie Minérale», tome XVII, pág. 403. Masson et Cie. París, 1963.

(22) L. E. ORGEL: «Introducción a la Química de los Metales de Transición», pág. 31. Editorial Reverté. Barcelona, 1964.

es decir, que la contribución del momento magnético orbital al momento magnético total es, en este caso, de gran importancia (23).

Para un ión d^7 la diferencia de las energías de estabilización del campo del ligando entre la configuración tetraédrica y la octaédrica es menor que para cualquier otro ión d^n (24). Debido a esta pequeña diferencia de estabilidad entre los complejos tetraédricos y octaédricos, se conocen los dos tipos con el mismo ligando, y pueden estar en equilibrio. En el caso que nos ocupa existe cierta concentración de iones $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ en equilibrio con los $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (25).

El entorno octaédrico es el más favorable para que un ión esférico positivo se rodee de seis negativos o seis moléculas polares, pero para iones con capas electrónicas d incompletas el entorno octaedro regular es necesariamente inestable (efecto de Jahn Teller). En el ión $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ existen capas t_{2g} que no están llenas ni semiocupadas, esto es, en los orbitales t_{2g} se acomodan cinco electrones. La distorsión será debida, por tanto, a estos electrones; pero los orbitales t_{2g} interactúan con los ligandos mucho más débilmente que los e_g . Por esta razón, las distorsiones debidas a la ocupación asimétrica de los orbitales t_{2g} deben ser mucho más pequeñas que las producidas por la degeneración de orbitales e_g . Otros argumentos confirman y refuerzan esta conclusión. No existen pruebas experimentales seguras sobre distorsiones Jahn Teller, pero algunas observaciones razonables sugieren que esta es la razón por la que pueden producirse pequeñas distorsiones (26).

(23) F. A. COTTON and G. WILKINSON. «Advanced Inorganic Chemistry», pág. 870, 2nd. edition, John Wiley Sons. Inc. New York, 1964.

(24) A. B. BLAKE and F. A. COTTON, «Inorg. Chem. 3, 5 (1964).

(25) T. S. SWIFT. Inorg. Chem. 3, 526 (1964).

(26) L. E. ORGEL. «Introducción a la Química de los Metales de Transición», pág. 44. Editorial Reverté, Barcelona, 1964.

PARTE EXPERIMENTAL

SECCION I-1.—TRATAMIENTO DEL NITRATO DE COBALTO II
HEXAHIDRATADO CON 2,2-DIMETOXIPROPANO, EN FRIO

En un matraz erlenmeyer de 35 mls. se pusieron unos cinco gramos de nitrato de cobalto hexahidratado, finamente pulverizado, y 35 mls. de 2,2-dimetoxipropano y, para que el contacto fuese máximo, se agitó la mezcla utilizando un agitador magnético. Se observó que, después de sólo unos minutos, se producía un empañamiento intenso en la superficie externa del matraz, comprobándose que la temperatura había bajado de manera notable. Al mismo tiempo, la masa sólida del nitrato de cobalto tomaba un aspecto pastoso que, después, pasaba a un líquido denso de color rojo vinoso muy intenso, con irisaciones violáceas. Después de media hora de agitación, el líquido denso se fue transformando en un polvo de color rosa más claro que el del compuesto inicial, y que se depositaba en el fondo del matraz al cesar la agitación. El color de la disolución, también rosado, era más intenso.

Los primeros intentos para caracterizar el compuesto sólido (dadas las características del proceso era indudable que se trataba de una reacción química con formación de una nueva especie), fracasaron, pues la sustancia era atlamente inestable. Al intentar pesarla sobre vidrio de reloj, perdía peso continuamente, al propio tiempo que aparecían en su superficie puntitos de color rojo oscuro, que después se licuaban. En un desecador con ácido suulfúrico o cloruro cálcico, así como en atmósfera de nitrógeno o dióxido de carbono, previamente desecados, la sustancia se descomponía igualmente, aunque más lentamente.

Al ser el 2,2-dimetoxipropano un buen deshidratante y haberse obtenido el compuesto en este medio, en el que es estable, pensamos en la posibilidad de utilizar este compuesto como lecho en el descador. Efectivamente, en estas condiciones, la sustancia permanece prácticamente inalterada. Para minimizar el humedecimiento del producto por los vapores del acetal, cuya volatilidad es relativamente elevada (su punto de ebullición hemos visto que se encuentra en el rango 80-83° C), se mantuvo el desecador en un frigorífico, a temperatura inferior a cero grados centígrados. Previamente, la sustancia fue lavaba con éter etílico y secada en co-

riente de aire exento de humedad, hasta la aparición de los primeros síntomas de descomposición.

Aunque no se efectuó una determinación cuantitativa del calor de reacción, sí se estudió, en experiencias posteriores, la variación de temperatura, obteniéndose los valores de la tabla I. Dichos valores se refieren a una muestra de 10 gramos del compuesto hidratado tratados con 50 mls. de 2,2-dimetoxipropano, en un recipiente de 100 mls. de boca esmerilada, a la que se acopló un termómetro. El recipiente se mantuvo en contacto con el medio ambiente, por lo que la absorción de calor por el sistema reaccionante, procedente de dicho medio, fue continua. La temperatura se estabilizó en el último valor consignado en la tabla, durante unos diez minutos, para después aumentar lentamente, una vez acabada la reacción.

Como se deduce de la tabla I, la reacción es altamente endotérmica, lo que implica que el sistema final es menos estable que el inicial, hecho que está conforme con su rápida descomposición espontánea.

T A B L A I

VARIACION DE LA TEMPERATURA EN EL TRANCURSO DE LA REACCION ENTRE EL NITRATO DE COBALTO HEXAHIDRATADO Y EL DOS, DOS-DIMETOXIPROPANO.

Temperatura inicial.	23° C.
Temperatura después de agitar 1 minuto	18° C.
" " " " 2 " 	17° C.
" " " " 3 " 	15° C.
" " " " 4 " 	13° C.
" " " " 5 " 	11° C.
" " " " 6 " 	10° C.
" " " " 7 " 	9° C.
" " " " 8 " 	8,8° C.
" " " " 9 " 	8,6° C.
" " " " 10 " 	8,6° C.

SECCION I-2.—ANALISIS EFECTUADOS SOBRE EL PRODUCTO DE REACCION DEL NITRATO DE COBALTO II HEXAHIDRATADO CON EL 2,2-DIMETOXIPROPANO.—TECNICAS ANALITICAS

Para caracterizar el compuesto obtenido se hicieron, en principio, análisis cuantitativos de cobalto, de nitratos y pérdidas por calcinación. El cobalto se determinó edtamétrica y gravimétricamente, y los nitratos por reducción con aleación Devarda.

COBALTO

a) *Edtometría*.—Se han seguido las indicaciones de Schwarzenbach (27), haciendo las valoraciones por retroceso, utilizando sulfato de cinc para determinar el exceso de EDTA y erio-T como indicador. La disolución de sulfato de cinc 0,01 M se preparó disolviendo 2,87 gramos de la especie cristalizada y enrasando a un litro con agua destilada y desionizada. La de EDTA 0,01 M, a partir de la sal disódica cristalizada, previamente desecada en la estufa a 80° C. durante 24 horas. Cada mililitro de esta disolución equivale a 0,5894 mgrs. de cobalto.

b) *Gravimetría*.—Esta determinación se ha verificado mediante precipitación del cobalto II con antranilato sódico, de acuerdo con la técnica de C. Duval (28).

NITRATOS

La determinación cuantitativa se ha llevado a efecto reduciéndolos con aleación Devarda hasta amoníaco, según el método de este autor (29) Para ello fue preciso montar el aparato de la figura 1. La valoración del amoníaco se hizo colorimétricamente, con reactivo Nessler, según el método descrito por M. J. Taras (30); y acidimétricamente, recogiendo el gas amoníaco sobre un exceso de ácido sulfúrico valorado, que después se determinó con hidróxido sódico.

Realización práctica de la reducción de nitratos

Para la determinación de nitratos por reducción con aleación Devarda hasta amoníaco, se verificaron los ensayos siguientes:

En dos experiencias separadas, se pesan 0,9356 (I) y 1,3074 grs. (II) del compuesto, y se atacan, en cada caso, con 2 gramos de aleación Devarda, en el matraz de la figura 1. Por el embudo especial de llave de la figura I se vierte la disolución saturada de hidróxido sódico, lentamente, porque la reacción, al principio, es violenta y hay peligro de que la disolución salga por el tubo de entrada del aire. Después, se conecta la salida del matraz *d*

(27) G. SCHWARZENBACH. «Las Complejonas en el Análisis Químico», pág. 82. Ediciones ATLAS. Madrid, 1959.

(28) C. DUVAL. «Traité de Micro-Analyse Minérale», tomo III, pág. 103. Presses Scientifiques Internales, París, 1956.

(29) DEVARDA, Zeitschr. Anal. Chem. 33, 113 (1894). Tomada de F. P. TREADWELL, «Tratado de Química Analítica», tomo II, pág. 391. Manuel Marín, Editor. Barcelona, 1945.

(30) F. BOLTZ, «Colorimetric Determination of Nonmetals», pág. 84. Interscience Publisher Inc. New York, 1958.



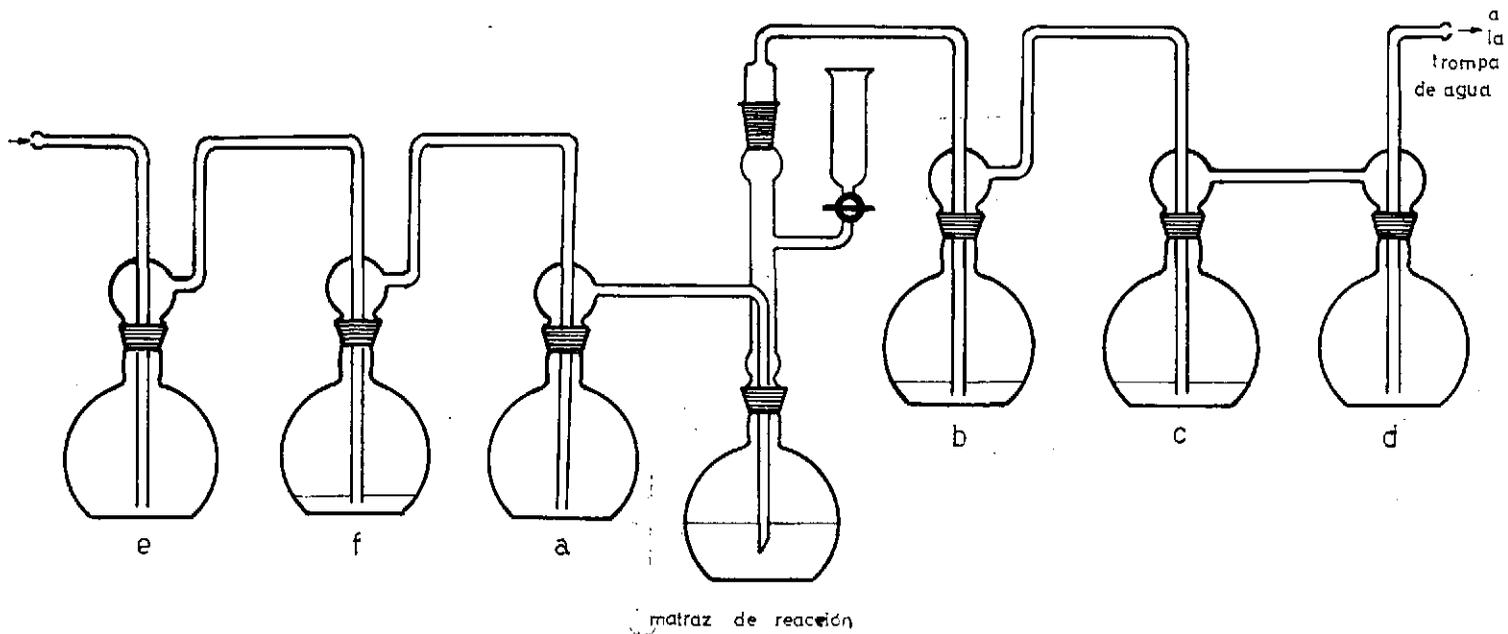
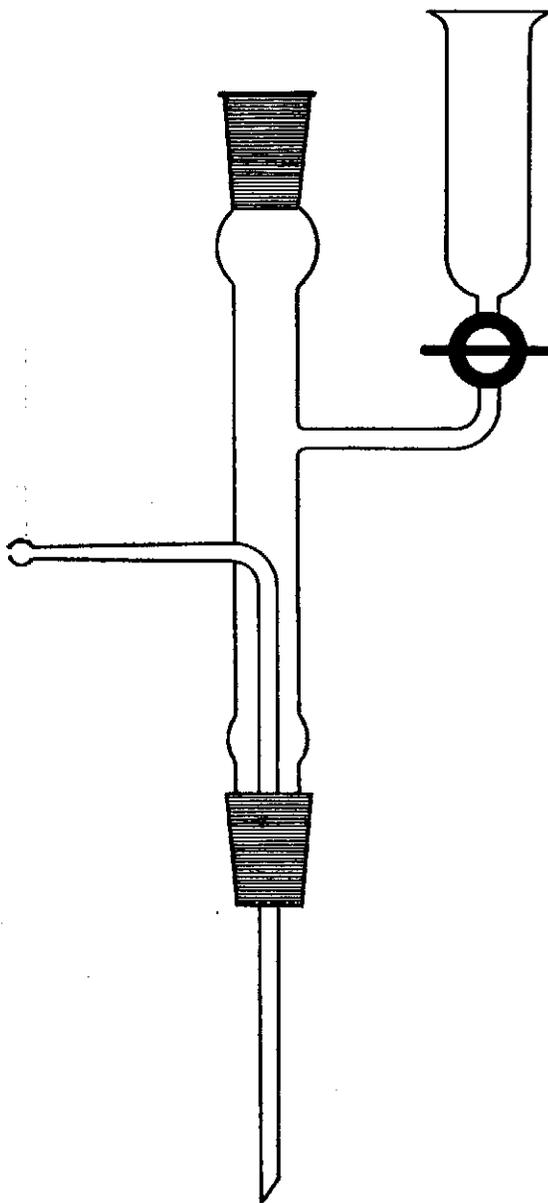


Figura 1. Dispositivo para la reducción de nitratos con aleación DEVARDA

Figura 1'. Detalle del embudo especial de llave de la figura 1 .



a una trampa de agua, para que la corriente de aire que origina la succión de la trompa facilite el arrastre del amoníaco formado. La misión del matraz *f*, que contiene sulfúrico concentrado, es eliminar el amoníaco que pudiera haber en la atmósfera del laboratorio. Los matraces *a*, *d* y *e* están vacíos y su misión es preventiva, ante posible variaciones de presión, por mal funcionamiento de la trompa o variación de temperatura, al apagarse el mechero, por ejemplo. En los matraces *b* y *c* se pusieron 150 mls. de disolución de ácido sulfúrico 0,1 N, $f = 0,9800$. El contenido de ambos matraces, y el agua de lavarlos, se enrasó, después de acabada la reacción, a 500 mililitros. De este volumen, un mililitro se llevó hasta 50 mls. para determinar amoníaco colorimétricamente, y sobre otra muestra de 10 mls. se determinó el exceso de sulfúrico con hidróxido sódico, usando rojo de metilo como indicador.

En experiencias previas, para determinar lo adecuado del método de reducción, se había establecido que era preciso un tiempo de reacción de, muy aproximadamente, dos horas, para que la reducción fuese cuantitativa, por lo que éste fue el tiempo utilizado por nosotros en cada caso.

Pérdidas por calcinación

De acuerdo con Durrant (31) y Duval (32), y con nuestra propia experiencia, el resultado de la calcinación del nitrato de cobalto conduce, en último término, al óxido salino Co_3O_4 , que es la especie estable entre 290 y 900° C. Esta afirmación se halla plenamente confirmada, por otra parte, por todos los trabajos realizados por Wendlandt y Smith (33), y que citan reiteradamente en su obra "The Thermal Properties of Transition Metal Ammine Complexes".

Nuestras experiencias consistieron en disgregar el residuo de la calcinación con bisulfato potásico y determinar cobalto en la disolución resultante. En todos los casos, la cantidad de cobalto correspondió a la citada especie.

Para la práctica de la calcinación hubo que proceder con suma lentitud y cuidado, porque la sustancia se licúa y emite al propio tiempo vapores inflamables que arden con una débil explosión, que puede proyectar pequeñas porciones del producto fuera del crisol. Casi simultáneamente, se produce otra pequeña explosión con desprendimiento de vapores par-

(31) P. J. DURRANT. «Introduction to Advanced Inorganic Chemistry», pág. 1.036. Longmans. London, 1962.

(32) C. DUVAL. «Inorganic Thermogravimetric Analysis», 2.^a edic., pág. 342. Elsevier. New York, 1963.

(33) W. W. WENDLANDT and J. P. SMITH. «The Thermal Properties of Transition Metal Ammine Complexes». Elsevier Publishing Company. Asterdam, 1967.

do-rojizos, debida a la descomposición de los nitratos. Para evitar la proyección de sustancia fuera del crisol, se recubrió aquella con una capa de bicarbonato amónico.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

A lo largo de este artículo, que es un resumen de la Memoria original, consignamos solamente los valores medios obtenidos en las determinaciones cuantitativas. Un detalle de los mismos se puede encontrar en la citada Memoria, que se encuentra a disposición de cualquier persona interesada, en la Secretaría de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia.

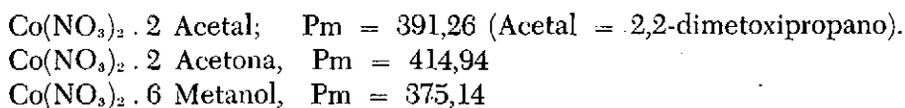
A continuación se transcriben los obtenidos sobre el producto de reacción del nitrato de cobalto II hexahidratado con el 2,2-dimetoxipropano, en frío:

<i>Determinación</i>	<i>%</i>
Nitratos, NO_3^-	32,75
Cobalto.	15,68 (edtometría) 15,56 (gravimetría)
Residuo de la calcinación	21,20

SECCION I-3.—CONCLUSIONES PROVISIONALES

A partir de los resultados tabulados en la página anterior, calculamos el peso molecular del compuesto en cuestión, que dió, según se tomaran los resultados medios de las determinaciones de cobalto, nitratos o pérdidas por calcinación los valores de 375, 377 y 378, respectivamente, con una media de 376.

Sobre la base de las especies presentes en la disolución, los compuestos posibles podrían ser:



valor, este último, que resulta casi absolutamente concordante con el hallado por nosotros experimentalmente. Esto es, habríamos llegado a un

resultado análogo al que cita Starke (6) en su trabajo de deshidratación de los cloruros. Para confirmar este resultado, se hicieron sobre la muestra análisis cuantitativos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, análisis que fueron efectuados amablemente por la casa Perkin-Elmer en sus laboratorios de Londres.

Los resultados hallados, juntamente con los calculados sobre la base de que el compuesto sea $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, son los siguientes:

	<i>Valor teórico en %</i>	<i>Valor hallado en %</i>
Carbono	19,20	18,45
Hidrógeno	6,45	6,17
Nitrógeno	7,46	7,94

Los resultados algo bajos para carbono e hidrógeno hallados experimentalmente, aunque son admisibles, se atribuyen a que durante las manipulaciones previas (extracción, pesada, etc.) a las determinaciones se había iniciado la descomposición del compuesto, con liberación de metanol, aumentando, por tanto, la proporción de nitrógeno (valor experimental alto).

DETERMINACION DE METANOL

Aunque es indudable que el compuesto estaba suficientemente caracterizado, procedimos, no obstante, a una determinación cuantitativa de metanol; determinación que se realizó por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo 900, equipado con un detector de ionización de llama y una columna de Carbowax 20-M de 12 pies.

En la Tabla II, de la página siguiente se expresa el valor medio de las determinaciones efectuadas, junto con un resumen de los demás valores hallados experimentalmente y calculados teóricamente para el citado compuesto.

T A B L A I I
 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y VALORES TEORICOS PARA
 EL COMPUESTO $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ ($P_m = 375,14$)

<i>Determinación</i>	<i>Valor teórico en %</i>	<i>Valor hallado expte. en %</i>
Nitratos, NO_3^-	33,06	32,75
Cobalto.	15,71	15,68 (edtometría) 15,56 (gravimetría)
Carbono	19,20	18,45
Hidrógeno	6,45	6,17
Nitrógeno	7,46	7,94
Residuo de la calcinación.	21,40	21,20
Metanol	51,24	50,30

SECCION II-1.—TRATAMIENTO DE NITRATO DE COBALTO II HEXAHIDRATADO CON 2,2-DIMETOXIPROPANO, A REFLUJO

En principio nos propusimos, como primer objetivo repetir las experiencias de Biagetti y Haendler, por una parte, y de Lever por otra, en cuanto se refería a la obtención del nitrato de cobalto anhidro. Los primeros investigadores exponen en su citado artículo (15), que obtienen nitrato de cobalto anhidro tratando cobalto en polvo con nitrato de plata, en metanol, o bien "deshidratando el nitrato de hexaaquo cobalto II con 2,2-dimetoxipropano", sin indicar más detalles, mientras que Lever (14) especifica que, para asegurar la deshidratación, el nitrato metálico hidratado fue tratado a reflujo durante media hora con 2,2-dimetoxipropano.

Nuestras primeras experiencias las hicimos en frío, y nos encontramos con el resultado sorprendente de la formación del compuesto referido en la sección I-1, es decir, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. El paso inmediato fue, pues, la deshidratación del compuesto en caliente.

Para proceder a lo antedicho, se colocaron, en un matraz de 100 mls., unos 10 gramos de nitrato de cobalto hidratado y 50 mls. de 2,2-dimetoxipropano. Al matraz se le acopló un refrigerante de bolas, y a continuación, otro de aire, para asegurar la eliminación de vapores inflamables. El calentamiento se efectuó con baño de agua, manteniéndose la ebullición

durante media hora. Pasado este tiempo, se apagó el mechero y se dejó enfriar lentamente. Una vez alcanzados unos 50° C. se desconectó el refrigerante y se tapó el matraz, dejándolo así hasta el siguiente día.

Al día siguiente, nos encontramos con que se habían formado gran cantidad de hermosos cristales de color rosa claro. Fueron filtrados, lavados con éter etílico y secados en corriente de aire exento de humedad. Aunque mucho más lentamente que en el caso anterior (Sección I-1) aparecieron idénticos síntomas de descomposición: puntitos de color rojo que se licuaban.

Supusimos que se trataba del mismo compuesto que en el tratamiento en frío, pero, para confirmarlo, hicimos sobre el mismo determinaciones de cobalto y pérdidas por calcinación. Los resultados de dichas determinaciones se expresan a continuación, junto a los valores teóricos, para establecer su concordancia.

<i>Determinación</i>	<i>Valor teórico en %</i>	<i>Valor exptl. en %</i>
Cobalto.	15,71	15,69 (edtametría) 15,91 (gravimetría)
Residuo calcinación. . . .	21,40	21,35

SECCION III-1.—OBTENCION DEL $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ POR ACCION DEL COBALTO EN POLVO SOBRE UNA DISOLUCION METANOLICA DE NITRATO DE PLATA

En un matraz de 250 mls. se pusieron 10 gramos de cobalto en polvo, 25 gramos de nitrato de plata y 125 mls. de metanol, Q.P., previamente deshidratado por destilación sobre óxido de calcio. La mezcla se agitó durante veinticuatro horas con un agitador magnético. Después de comprobar que había reaccionado la totalidad de los iones Ag^+ (ensayo negativo de cloruros), se filtró sobre embudo de placa.

La disolución obtenida, se vertió en un matraz de 250 mls. que se cerró con un tapón provisto de una válvula de Mohr, y se llevó a ebullición, en baño de agua, hasta eliminar, aproximadamente, la mitad del disolvente. El líquido residual se vertió en un cristizador, que se introdujo en un deescador con lecho de ácido sulfúrico. Dicho deescador está provisto de dos orificios, de entrada y salida, con tapón y llave, para poder pasar a su través una corriente gaseosa.

Al enfriar, se fueron separando abundantes y hermosos cristales de color rosado. Ya fría la disolución, se hizo pasar una corriente de aire, pre-

viamente desecado con sulfúrico, haciendo vacío con una trompa de agua. Cuando se hubo evaporado la mayor parte del disolvente, se recogieron los cristales sobre un embudo de placa y se lavaron con éter etílico. Después de secarlos a vacío, se procedió a su análisis químico.

Solamente se efectuaron determinaciones de cobalto y pérdidas por calcinación. Determinaciones que eran, a nuestro juicio, suficientes para confirmar la hipótesis de que se trataba del mismo compuesto obtenido en los apartados anteriores. Los resultados de dichos análisis se consignan a continuación, comparados con los valores teóricos.

	<i>Valor teórico</i> en %	<i>Valor exptal.</i> en %
Cobalto	15,71	15,86
Residuo de la calcinación . .	21,40	21,36

SECCION IV.—PROPIEDADES DEL $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$.

En la Introducción de esta Memoria, hicimos constar que el propósito de nuestro trabajo era la obtención del nitrato de cobalto anhidro, propósito en el que inicialmente fracasamos. Obtuvimos, sin embargo, en el curso de nuestras experiencias, la nueva especie nitrato de cobalto con seis moléculas de metanol, sustancia que resultó ser altamente inestable.

Como indicamos anteriormente, para un ión d^7 la diferencia de las energías de estabilización del campo del ligando entre la configuración tetraédrica y la octaédrica es menor que para cualquier otro ión d^n (24), por lo que se conocen complejos tetraédricos y octaédricos con el mismo ligando, que pueden estar en equilibrio; fenómeno que se presenta en cierta extensión en el ión cobalto II hidratado. Es, pues, previsible que para un ligando como el metanol, por razones estéricas, se vea favorecida la formación del ión $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{++}$, con respecto al $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$, hecho que explica la poca estabilidad de este último. Efectivamente, tal como se ha comprobado experimentalmente, y de acuerdo con los resultados analíticos que después se citan, la especie más estable, a temperatura ambiente, es el $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4] (\text{NO}_3)_2$.

SECCION IV-1.—ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION DEL NITRATO DE HEXAMETNOL COBALTO II

Conforme se ha indicado anteriormente, el nitrato de hexametanol cobalto II es una sustancia sólida, de color rosado, que se descompone es-

pontáneamente, para dar lugar a un líquido de color rojo intenso. Cuando esta descomposición tiene lugar en un medio exento de humedad, la composición del producto obtenido, de acuerdo con los análisis cuantitativos efectuados, corresponde a la fórmula $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$. Sin embargo, esta sustancia tampoco es muy estable, y sigue perdiendo metanol en cierta proporción, aunque muy lentamente. Pensamos que forzando las condiciones, haciendo vacío, por ejemplo, quizá consiguiéramos la especie anhidra, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, de acuerdo con la reacción:



aunque el proceso pueda verificarse en varias etapas.

Para ello, pesamos una cantidad del complejo y lo pusimos en un tubo de paredes resistentes de boca esmerilada y tapón con tubo de salida y llave. El tubo de salida se conectó a una bomba de vacío y, a continuación, se practicó el vacío durante unos setenta y cinco minutos, tiempo que tardó la sustancia en licuarse totalmente. La pérdida de peso correspondió a haber cedido dos moléculas de metanol, cada molécula de complejo. Al propio tiempo, como antes se ha indicado, la sustancia se fue licuando, y había adquirido una coloración rojo violeta.

Al seguir haciendo vacío, los días siguientes, se fueron formando cristalitos de color rosa pálido, primero en la superficie y, después, en toda la masa de la sustancia. Después de cada dos horas de practicar el vacío sobre la citada muestra, se hizo una pesada, para determinar la pérdida de peso a lo largo del proceso. Cuando se llevaban en total 32 horas, se alcanzó un peso constante. El porcentaje de pérdida de peso equivalía a la liberación de dos nuevas moléculas de metanol por molécula de complejo. Esto es, habíamos llegado a temperatura ambiente, aproximadamente 25°C , a la obtención del nitrato de cobalto con dos moléculas de metanol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

La técnica utilizada en la operación anterior, aun siendo útil con carácter indicativo, no era la apropiada desde un punto de vista analítico, ni se había aplicado sobre un número suficiente de muestras. Así, pues, para confirmar los resultados anteriores, procedimos de la siguiente manera:

En un desecador de vacío, con lecho de ácido sulfúrico, se pusieron, en cuatro pesasustancias tarados, cantidades del orden de 3 gramos, de nitrato de hexametanol cobalto II, extendidas en una fina capa para favorecer la reacción. A continuación, se hizo el vacío, hasta que la sustancia estaba totalmente licuada en los cuatro recipientes. Acto seguido, se restableció la presión en el interior del desecador haciendo entrar aire seco; se sacaron dos pesasustancias, tapados, y se pesaron. De cada uno de ellos

se tomó una muestra de, aproximadamente, 0,15 grs., para determinar cobalto y, el resto, se disolvió en alcohol etílico, para determinar metanol por cromatografía de gases.

Sobre las muestras que quedaban en el desecador se siguió haciendo vacío hasta su total cristalización, para lo que se requirieron 30 horas, con una presión de un milímetro de mercurio. A continuación procedimos, como en el caso anterior, a determinar cobalto y metanol.

El resumen de los resultados obtenidos en ambas etapas del proceso se especifica en la página siguiente, resultados que están de acuerdo con los ensayos previos antes citados.

Según dichos resultados, habríamos conseguido, por este método, la obtención de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ como especie estable, a temperatura ambiente y en atmósfera exenta de humedad. Si esta sustancia se deja estar en contacto con la atmósfera, se humedece rápidamente, para terminar por disolverse, dando lugar al hexahidrato.

Como, simultáneamente a estas experiencias, se estaban verificando las que se citan en la sección siguiente, con resultados muy satisfactorios, dejamos para un trabajo posterior un estudio más detallado del proceso de descomposición a vacío del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, estudio que incluirá experiencias a distintas temperaturas y con distintos grados de vacío.

RESUMEN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE LOS VALORES CALCULADOS TEORICAMENTE PARA EL COMPUESTO
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ ($P_m = 311,09$)

	<i>Valor teórico en %</i>	<i>Valor exptal. en %</i>
Cobalto	18,97	18,73
Metanol	41,19	40,68
Carbono	15,44	15,69
Hidrógeno	5,18	5,26

RESUMEN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE LOS VALORES CALCULADOS TEORICAMENTE PARA EL COMPUESTO
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ($P_m = 247,01$)

	<i>Valor teórico en %</i>	<i>Valor exptal. en %</i>
Cobalto.	23,86	24,21
Metanol.	26,34	25,54
Carbono.	9,72	8,88
Hidrógeno	3,26	3,27

SECCION IV-2.—REACCIONES DEL NITRATO
DE HEXAMETANOL COBALTO II

Debido a la gran inestabilidad del nitrato de cobalto II con seis moléculas de metanol, pensamos que sería de gran interés usarlo como punto de partida para la obtención de otros complejos de cobalto II, ya que, revisada la bibliografía, comprobamos que se han preparado en número muy escaso, por lo que nuestra contribución a ampliar este campo estaría plenamente justificada.

Nos fijamos, por tanto, como objetivo estudiar la acción del amoníaco y algunas aminas aromáticas sobre el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. Las aminas elegidas fueron la anilina, la paratoluidina y la ortotoluidina, todas ellas aminas primarias, con la sola diferencia de la sustitución en la cadena o de la posición del sustituyente, todo ello con el fin de estudiar la posible influencia de tales modificaciones sobre las reacciones a investigar. Se escogieron precisamente estas aminas porque al ser ligandos relativamente débiles, que raramente alcanzan el máximo número de coordinación (35), creímos que de esta manera se facilitaría la obtención de compuestos con grupos nitrato coordinados el ión metálico, tema que actualmente reviste gran interés.

Las reacciones del complejo metanólico con el amoníaco se llevaron a cabo haciendo actuar el gas directamente sobre la especie sólida, o sobre una disolución de la misma en un disolvente apropiado, y, también, tratando la especie sólida con amoníaco líquido.

Llamamos disolvente apropiado al que reúna la doble propiedad de disolver bien al complejo metanólico y mal a los productos de reacción del mismo con el amoníaco, a fin de que se separen éstos en forma de precipitado. Para lo primero, se determinó su solubilidad en los disolventes más usuales en el laboratorio. Aunque en algunos de ellos, como el benceno, era previsible que se obtuviera una solubilidad muy baja, se incluyeron para que la información sobre este particular fuera lo más completa posible. Los resultados obtenidos se expresan en la tabla de la página siguiente. El metanol es uno de los disolventes que cumple esta doble condición; lo elegimos para este fin, por este motivo y porque, además, al ser

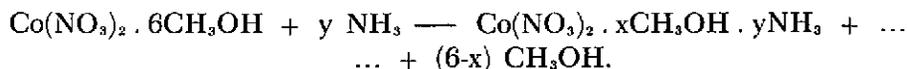
(35) Chr. KLIXBULL JORGENSEN. «Inorganic Complexes», pág. 70. Academic Press. London, 1963.



el ligando del complejo inicial, se debería favorecer la posibilidad de obtener complejos del tipo:



de acuerdo con la reacción:



pues, en otro caso, al ser el amoníaco una base Lewis más fuerte que el metanol y tener menor volumen molecular (36), era de esperar que su desplazamiento fuera total.

SOLUBILIDAD DEL NITRATO DE HEXAMETANOL COBALTO II EN VARIOS DISOLVENTES, A 25° C.

<i>Disolvente</i>	<i>Gr. de compuesto en 100 mls.</i>	
Agua	103	(*)
Etanol	53,7	
Acetona	32,7	
n-Butanol	29,2	
Dioxano	26,1	
Isopropanol	21,5	
Isobutanol	21,2	
Metanol	18,4	
2,2-dimetoxipropano	0,947	
Eter etílico	0,382	
Benceno	0,0	
Tetracloruro de carbono	0,0	

Nuestras experiencias con amoníaco líquido están justificadas por el gran interés que se concede actualmente a dicho disolvente. Así, G. W. A. Fowles (37) hace una revisión muy completa de bastantes amoniacatos y reacciones en amoníaco líquido, aunque referida principalmente a los haluros. Sugiere este autor que el enlace amoníaco-ión metálico es del tipo ión-dipolo en los amoniacatos de los metales que no son de transición, y del tipo dador-aceptor para los de los metales de transición. El

(*) Se incluye sólo a título comparativo, ya que, al disolverlo en agua, se forma inmediatamente el $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$.

(36) V. GUTMAN. «Coordination Chemistry in non-aqueous Solutions», págs. 39-57. Springer-Verlag. Wien, 1968.

(37) G. W. A. FOWLES. «Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry», vol. 1, págs. 522 y sig. Elsevier. Amsterdam, 1966.

trabajo de W. L. Jolly (38) sobre este mismo particular, reviste menos interés.

Para la preparación de los complejos con las aminas aromáticas antes citadas, se ensayaron varios disolventes, entre ellos el mismo 2,2-dimetoxiprópano, que resultó de gran interés. Sin embargo, se eligió el éter etílico porque, aunque en él es relativamente baja la solubilidad del complejo de metanol, en su seno se obtuvieron especies de gran pureza, que se separan en forma cristalina.

SECCION IV-3.—AMONIACACION

Para la realización práctica de las experiencias con amoníaco gas, se utilizó un aparato que se había construido en este laboratorio con anterioridad para estos fines, aparato que permite trabajar en atmósfera exenta de humedad, por una parte, y una gran superficie de contacto con la sustancia a amoniacar, por otra. El aparato va provisto, además, de una válvula de seguridad, para evitar que un eventual aumento de presión pueda provocar un accidente, y permite la amoniación de sustancias en estado sólido y en disolución.

Para el caso de la amoniación de especies en estado sólido, se coloca la sustancia, en una fina capa, en un embudo de placa filtrante del número cuatro y se hace pasar a su través una corriente de amoníaco, previamente desecado, durante tres, seis o veinticuatro horas.

Cuando hemos amoniado sustancias disueltas en metanol, el embudo de placa filtrante ha sido reemplazado por un frasco lavador de forma alta, lleno hasta algo más de su mitad con la disolución a tratar. El amoníaco se hizo burbujear a través de dicha disolución, de la que se separa en forma de precipitado la correspondiente ammina.

Las experiencias con amoníaco líquido, se verificaron agregando el complejo, finamente pulverizado, y con agitación, a un tubo de vidrio, lleno hasta su mitad de amoníaco líquido, y permitiendo a las sustancias estar en contacto durante veinticuatro horas. Después de la última adición de sustancias se agitó a intervalos de media hora, durante ocho horas. Después de pasadas veinticuatro horas, se eliminó el exceso de amoníaco, por evaporación a temperatura ambiente.

Una vez realizada la amoniación, ya sea en fase sólida, en disolución o con amoníaco líquido, se procedió a eliminar el amoníaco adsorbido. Esta operación se llevó a cabo haciendo pasar una corriente de aire

(38) W. L. JOLLY. «The Inorganic Chemistry of Nitrogen». W. A. Benjamin, Inc. New York, 1964.

seco, durante veinticuatro horas, a través de la sustancia amoniacada, mantenida en un embudo de placa filtrante.

Sobre los productos de la reacción se determinó cobalto, por edtametría, y amoníaco, colorimétricamente, con el reactivo Nessler. También se determinó, en todas las muestras, la pérdida por calcinación, técnica que ha demostrado ser de gran precisión cuando se trabaja en condiciones muy controladas.

PARTE EXPERIMENTAL

En todas nuestras experiencias hemos utilizado nitrato de hexametanol Cobalto II obtenido tratando nitrato de cobalto hidratado con 2,2-dimetoxipropano, en frío, ya que esta forma de prepararlo es la más cómoda y quedó demostrado anteriormente que, por cualquiera de los tres métodos descritos, obteníamos el mismo producto.

La cantidad de sustancia tratada fue, en todos los casos, de unos cinco gramos.

TRATAMIENTO DEL NITRATO DE HEXAMETANOL COBALTO II
SOLIDO CON AMONIACO GASEOSO.

Después de pocos minutos de pasar gas amoníaco, la sustancia intensifica su color, que se vuelve rojo oscuro, para convertirse después en pardo. Con independencia del tiempo de amoniacación, al destapar el crisol de placa filtrante donde está contenida la sustancia, y disminuir la presión del amoníaco, se observa un humedecimiento momentáneo en la superficie del producto, humedecimiento que desaparece enseguida, al propio tiempo que tiene lugar un cambio notable de color, que pasa a ser verde claro en la sustancia tratada tres horas; verde marrón, en la amoniacada seis horas, y marrón en aquella que estuvo sometida a la corriente de amoníaco durante veinticuatro horas.

Después de eliminado el amoníaco residual, los productos obtenidos en los tres casos presentan un aspecto pulverulento y homogéneo, pero que difieren en su color.

Sobre las tres muestras se realizaron determinaciones de cobalto, amoníaco y pérdidas por calcinación. Con independencia del tiempo de tratamiento y de la coloración de los productos finales, el producto obtenido, de acuerdo con los resultados analíticos, fue siempre el mismo: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$. En la página siguiente se expresan los resultados obtenidos. Para fines comparativos, se incluyen también los valores de los porcentajes de cobalto, metanol y amoníaco, así como las pérdidas por calcinación calculadas para el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

RESUMEN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE LOS VALORES CALCULADOS TEORICAMENTE PARA EL PRODUCTO DE REACCION DEL NITRATO DE HEXAMETANOL COBALTO II SOLIDO CON AMONIACO GAS

Tiempo de reacción: 3 horas.

	<i>Valor teórico en %</i>	<i>Valor exptal. en %</i>
Cobalto	20,70	20,41
Amoniaco	35,79	35,25
Residuo de la calcificación	28,20	28,72

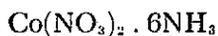
Tiempo de reacción: 6 horas.

	<i>Valor teórico en %</i>	<i>Valor exptal. en %</i>
Cobalto	20,70	20,24
Amoniaco	35,79	35,31
Residuo de la calcificación	28,20	28,35

Tiempo de reacción: 24 horas.

	<i>Valor teórico en %</i>	<i>Valor exptal. en %</i>
Cobalto	20,70	20,41
Amoniaco	35,79	35,60
Residuo de la calcificación	28,20	28,68

Los valores teóricos han sido calculados para:



TRATAMIENTO DEL NITRATO DE HEXAMETANOL COBALTO II DISUELTO EN METANOL, CON AMONIACO GASEOSO

Tal como se indicó al describir la técnica empleada para amoniacar en disolución, el producto obtenido en este proceso es insoluble en metanol y se separa en forma de precipitado, precipitado que se forma de manera casi instantánea.

Con independencia del tiempo que dura el tratamiento, a partir de tres horas, se obtiene siempre el mismo producto, cuya composición corresponde a la hexamina. La sustancia formada tiene inicialmente un color rosa claro, color que pasa a verde muy claro al eliminar el disolvente. Después de filtrada y secada en corriente de aire exento de humedad, se presenta en forma de un polvo muy fino. Sobre dicha sustancia se efectuó un análisis cualitativo de metanol, utilizando como reactivo el 8-hidroxi-quinoleinvanadato de morfolina, de reciente aparición en la bibliografía (39), y con cuyo uso se eliminan los inconvenientes a que nos referimos con anterioridad.

A continuación se expresan los resultados analíticos obtenidos sobre una muestra que había sido tratada con amoníaco durante tres horas, y otra que lo fue durante seis, resultados que son, dentro de los márgenes de error experimental, sensiblemente iguales.

RESUMEN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE LOS VALORES CALCULADOS TEORICAMENTE PARA EL PRODUCTO DE REACCION DEL NITRATO DE HEXAMETANOL COBALTO II, DISUELTO EN METANOL, CON AMONIACO GAS

Tiempo de reacción: 3 horas.

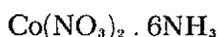
	<i>Valor teórico en %</i>	<i>Valor exptl. en %</i>
Cobalto	20,70	20,59
Amoniaco	35,79	34,50
Residuo de la calcificación	28,20	28,38

(39) B. BUSCARONS y M. PARAIRA. *Quím. e Ind.* 16, 3, 15 (1970).

Tiempo de reacción: 6 horas.

	<i>Valor teórico en %</i>	<i>Valor exptal. en %</i>
Cobalto	20,70	20,50
Amoníaco	35,79	34,71
Residuo de la calcinación	28,20	28,23

Los valores teóricos han sido calculados para el compuesto:



TRATAMIENTO DEL NITRATO DE HEXAMETANOL COBALTO II CON AMONIACO LIQUIDO

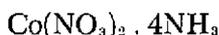
Después de obtener el amoníaco líquido, como se ha indicado previamente, se fue agregando, al recipiente que lo contenía, el complejo de metanol, en pequeñas porciones y con agitación, pues la reacción es violenta y se producen proyecciones de sustancia con un pequeño chisporroteo. Inmediatamente se va formando un precipitado que se va depositando en el fondo del tubo. Después de la última adición de sustancia, unos tres gramos en total, se mantuvieron las sustancias en contacto durante veinticuatro horas. A lo largo de las primeras ocho horas se agitó enérgicamente cada media hora.

Después de eliminar el amoníaco líquido residual, por evaporación, se eliminaron los últimos vestigios haciendo pasar una corriente de aire seco a través del producto mantenido en un crisol de placa filtrante. Los resultados de las determinaciones analíticas efectuadas sobre dicha sustancia nos indican que se trata de la tetrammina, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Sobre esta sustancia nos fue posible realizar, además de las determinaciones usuales de cobalto, amoníaco y pérdida por calcinación, las de hidrógeno y nitrógeno. Estas últimas en el Laboratorio de Microanálisis del Instituto "Alonso Barba", haciendo uso de un Analizador Elemental Perkin Elmer modelo 240.

RESUMEN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE LOS VALORES CALCULADOS TEORICAMENTE PARA EL PRODUCTO DE REACCION DEL NITRATO DE HEXAMETANOL COBALTO II CON AMONIACO LIQUIDO

	<i>Valor teórico en %</i>	<i>Valor exptal. en %</i>
Cobalto	23,48	23,14
Residuo de la calcinción	31,99	31,51
Amoniaco	27,13	26,66
Nitrógeno	33,48	33,45
Hidrógeno	4,81	5,38

Los valores teóricos han sido calculados para el compuesto:

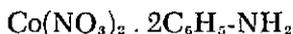


SECCION IV-4.—TRATAMIENTO DEL NITRATO DE HEXAMETANOL COBALTO II CON ANILINA

Se pesan dos muestras de, aproximadamente 0,375 grs. (0,001 moles) de nitrato de hexametanol cobalto II, se colocan en sendos matraces y se les agrega, separadamente, cantidades del orden de 0,186 y 0,558 grs. (0,002 y 0,006 moles) de anilina, más un ligero exceso, disuelta en unos cincuenta mililitros de éter etílico. Inmediatamente, se observa la formación de cristales brillantes de color violeta-vinoso. Después de sólo unos quince segundos, durante los que se agita el matraz suavemente, toda la masa del nitrato de hexametanol cobalto II se ha transformado, dando lugar a una sustancia cristalina de aspecto brillante y poco densa, insoluble en el éter.

La sustancia formada se recoge sobre un embudo de placa filtrante de porosidad 4, se lava con éter que contiene disuelta una pequeña cantidad de anilina y se seca en corriente de aire exento de humedad.

Con independencia de que la proporción de anilina añadida fuera de dos o de seis moléculas, por molécula de complejo inicial, se obtuvo siempre, de acuerdo con los análisis cuantitativos efectuados, la misma sustancia:



Las determinaciones analíticas efectuadas para caracterizar el compuesto fueron: cobalto, pérdidas por calcinación, carbono e hidrógeno. Los análisis de carbono e hidrógeno se llevaron a cabo en el Instituto de Química "Alonso Barba" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Los resultados algo bajos para Carbono se cree son debidos a una oxidación incompleta de dicho elemento, pues las muestras fueron tratadas con oxígeno, para su combustión, en ausencia de catalizadores, necesarios para el caso de las sustancias inorgánicas. Ello fue debido a que el analizador lo utilizan en dicho centro, habitualmente, para el análisis de compuestos orgánicos y no hacen uso de tales catalizadores.

A continuación se resumen los resultados experimentales obtenidos, comparados con los valores calculados teóricamente para el compuesto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Anilina}$:

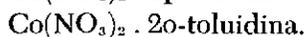
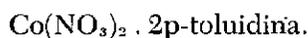
	<i>Valor teórico en %</i>	<i>Valor exptal. en %</i>
Cobalto	15,98	15,79
Carbono	39,02	36,63
Hidrógeno	3,79	3,82
Residuo de la calcinación	21,79	20,90

SECCION IV - 5. — TRATAMIENTO DEL NITRATO DE HEXAMETANOL COBALTO II CON ORTO-TOLUIDINA Y PARA-TOLUIDINA

En experiencias separadas, y según la técnica indicada anteriormente para la obtención del nitrato de bisanilincobalto II, se tratan, aproximadamente, 0,375 grs. (0,001 moles) de nitrato de hexametanol cobalto II con cantidades del orden de 0,214 grs. (0,002 moles) y 0,642 grs. (0,006 moles), más un ligero exceso, de orto-toluidina y para-toluidina disueltas, en cada caso, en unos 50 mls. de éter etílico. Las reacciones son muy rápidas en ambos casos y, después de agitar suavemente durante unos minutos, ha reaccionado, aparentemente, toda la sustancia. Se sigue agitando durante unos quince minutos, para asegurar que la reacción se ha completado y se deja reposar. Los productos de la reacción se recogen sobre un embudo de placa filtrante del número 4, se lavan con éter etílico, que contiene disuelta una pequeña cantidad de la correspondiente amina, y se secan haciendo pasar una corriente de aire exento de humedad.

El producto de reacción del nitrato de hexametanol cobalto II con la o-toluidina es de color violeta muy intenso y tiene aspecto pulverulento,

mientras que el que se obtiene con la p-toluidina es más bien rosado, con ligero tinte violáceo, y se presenta en forma de pequeñas escamas brillantes. Al igual que en el caso de la anilina, se obtuvo, para cada amina, un sólo producto que, de acuerdo con los resultados analíticos obtenidos, responde a la fórmula:



A continuación se expresan los resultados en que se basa la anterior afirmación junto con los valores teóricos para los porcentajes de las mismas determinaciones:

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ortotoluidina:}$

	<i>Valor teórico</i> en %	<i>Valor exptal.</i> en %
Cobalto	14,86	14,92
Carbono	42,56	41,57
Hidrógeno	4,53	4,33
Residuo de la calcincación	20,23	20,20

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{paratoluidina:}$

	<i>Valor teórico</i> en %	<i>Valor exptal.</i> en %
Cobalto	14,86	15,12
Carbono	42,56	38,58
Hidrógeno	4,53	4,67
Residuo de la calcincación	20,23	20,16

SECCION V.—ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS

Estimamos que todos los compuestos obtenidos en nuestro trabajo han quedado perfectamente caracterizados desde el punto de vista cuantitativo, pues conforme con los resultados experimentales consignados a lo largo de esta Memoria, permiten afirmarlo así.

Sin embargo, estos resultados no son suficientes por sí solos para inferir de ellos las posibles estructuras de los citados compuestos. Aunque no

disponemos de medios para determinar la estructura absoluta de estas sustancias, sí hemos podido obtener sus espectros de absorción en el infrarrojo, espectros que hemos comparado con otros que cita la bibliografía y de los que hemos obtenido una información valiosa.

Antes de discutir los resultados obtenidos, hemos de hacer mención de un hecho notable que hemos observado durante la preparación de las muestras para obtener sus espectros. En efecto, entre la gran variedad de técnicas que pueden ser utilizadas en la actualidad para el estudio de sustancias sólidas (40), figuran como más apropiadas, dentro del campo de los compuestos inorgánicos, la formación de una película de polvo, que se obtiene depositando sobre un cristal de un haluro alcalino, por ejemplo cloruro sódico, bromuro potásico o bromuro de cesio, de acuerdo con la región a estudiar, una disolución de la sustancia y evaporando el disolvente; otro método consiste en hacer una suspensión, en aceite de parafina, nujol, en forma de papilla que se coloca entre dos cristales transparentes al infrarrojo. Y, por último, el método de la pastilla de haluro alcalino. En este último método, el sólido a investigar se muele finamente con el haluro alcalino, normalmente bromuro potásico, y la mezcla se somete a presión en vacío, en un molde apropiado para formar una pastilla o disco.

En nuestro caso, nos pareció, en principio, más apropiada la última técnica, ya que, dada la inestabilidad del complejo con metanol, no es recomendable depositar una fina película del mismo, ya que su descomposición superficial sería inmediata. Por otra parte, la formación de la papilla con el aceite de nujol tiene el inconveniente de que la absorción debida a los enlaces C-H del hidrocarburo enmascara a la que corresponde al mismo enlace en el metanol y las aminas estudiadas. Se optó, por tanto, por la formación de pastillas con bromuro potásico.

Sin embargo, durante la obtención de los espectros del compuesto nitrato de hexametanol cobalto II, se observó que la sustancia, de color rosa, cambiaba su color a azul, y por otra parte, el espectro era diferente al correspondiente a la suspensión en nujol. Otras experiencias llevadas a cabo con el nitrato de cobalto hexahidratado, en las mismas condiciones, llevaron al mismo resultado, pero con mayor rapidez e intensidad en el cambio. El cambio de color fue atribuido a la formación del complejo $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, que es azul, de acuerdo con la reacción:



(40) A. LEE SMITH: «Infrared Spectroscopy». «Treatise of Analytical Chemistry». KOLTHOFF ELVING. Parte I, Vol. 6, 3582. Interscience Publ. New York, 1965.

Se substituyó el bromuro potásico por cloruro sódico o cloruro potásico y se llegó al mismo resultado, aunque la transformación era más lenta. En este caso, se obtenía un color azul más oscuro. Decidimos, por tanto, utilizar el método de la papilla de nujol. Se observó que, incluso las láminas de bromuro potásico o bromuro de cesio que se utilizan como soporte, dan lugar, en la mayoría de los casos, a la transformación. Sólo las muestras en nujol sobre soporte de cloruro sódico se han mantenido prácticamente estables. Como consecuencia, las bandas del nujol entre 3.000 y 2.800 cm^{-1} y 1.460 y 1.380 cm^{-1} no permiten estudiar estas regiones y, por otra parte, el cloruro sódico sólo es transparente hasta unos 600 cm^{-1} .

Dado el marcado interés del fenómeno observado, como consecuencia de la interacción $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ -haluros alcalinos, nos propusimos estudiar, de manera sistemática, las reacciones que tienen lugar, en fase sólida, entre dichas sustancias. Dicho estudio se verificó, en principio, sólo de manera cualitativa, por caer una investigación más profunda fuera de los límites de nuestro trabajo. Queda, por tanto, planteado el problema para su estudio cuantitativo y para la determinación de la posible cinética de la reacción.

Para llevar a cabo nuestras experiencias, los haluros alcalinos, previamente pulverizados finamente en mortero de ágata, fueron secados en la estufa a 130°C . durante 48 horas, a fin de eliminar toda traza de humedad. En otros casos fueron tratados con 2,2-dimetoxipropano durante veinticuatro horas. El nitrato de hexametanol cobalto II no fue sometido a ningún tratamiento especial y el nitrato de cobalto hexahidratado se desecó sobre sulfúrico concentrado durante cuarenta y ocho horas, ya que los métodos anteriores no le son aplicables; y el tratamiento con 2,2-dimetoxipropano lo transforma en nitrato de hexametanol cobalto II. Para que la mezcla de los sólidos fuera la más íntima posible, las sustancias $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, se colocaron en un erlemeyer junto con el correspondiente haluro alcalino y se agitó la mezcla con un agitador magnético durante tiempos variables, según el tiempo que tardaban en producirse las reacciones.

En la página siguiente se consignan los resultados obtenidos. Como puede observarse, con algunos haluros, como el cloruro de litio, la reacción es prácticamente instantánea, mientras que con el ioduro potásico es muy lenta y sólo se verifica después de varias horas de agitación, y en una extensión muy limitada.

**RESULTADOS CUALITATIVOS DE LAS REACCIONES DEL NITRATO
DE HEXAMETANOL COBALTO II CON DIVERSOS HALUROS
ALCALINOS**

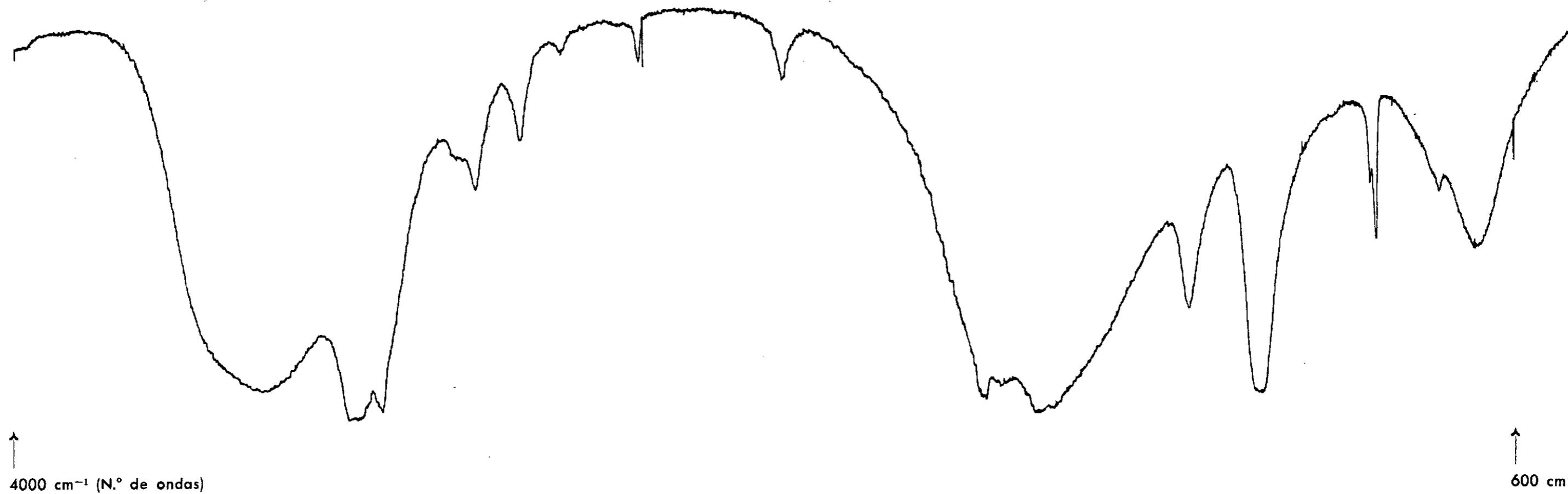
<i>Haluro alcalino</i>	<i>Tiempo necesario para reaccionar</i>	<i>Color del producto obtenido</i>
Fluoruro de litio	No reacciona	—
Cloruro de litio	Reacción instantánea	Azul intenso
Fluoruro sódico	Media hora	Rosa
Cloruro sódico	Quince minutos	Azul
Bromuro sódico	Una hora	Violeta
Ioduro sódico	No reacciona	—
Cloruro potásico	Media hora	Azul intenso
Bromuro potásico	Una hora	Violeta
Ioduro potásico	Tres días	Verde amarillo
Fluoruro amónico	Una hora	Rosa
Cloruro amónico	Dos días	Azul
Bromuro amónico	Media hora	Violeta

**RESULTADOS CUALITATIVOS DE LAS REACCIONES DEL NITRATO
DE COBALTO II HEXAHIDRATADO CON DIVERSOS HALUROS
ALCALINOS, EN FASE SOLIDA**

<i>Haluro alcalino</i>	<i>Tiempo necesario para reaccionar</i>	<i>Color del producto obtenido</i>
Fluoruro de litio	No reacciona	—
Cloruro de litio	Reacción instantánea	Azul intenso
Fluoruro sódico	Diez minutos	Rosa
Cloruro sódico	Dos horas	Violeta claro
Bromuro sódico	Muy rápida (dos min.)	Violeta oscuro
Ioduro sódico	Muy rápida	Verde-marrón
Cloruro potásico	Dos días	Azul claro
Bromuro potásico	Cuarenta y cinco min.	Azul
Ioduro potásico	Veinticuatro horas	Verde-marrón
Fluoruro amónico	Una hora	Rosa
Cloruro amónico	Doce horas	Azul intenso
Bromuro amónico	Reac. instantánea	Azul violáceo oscuro

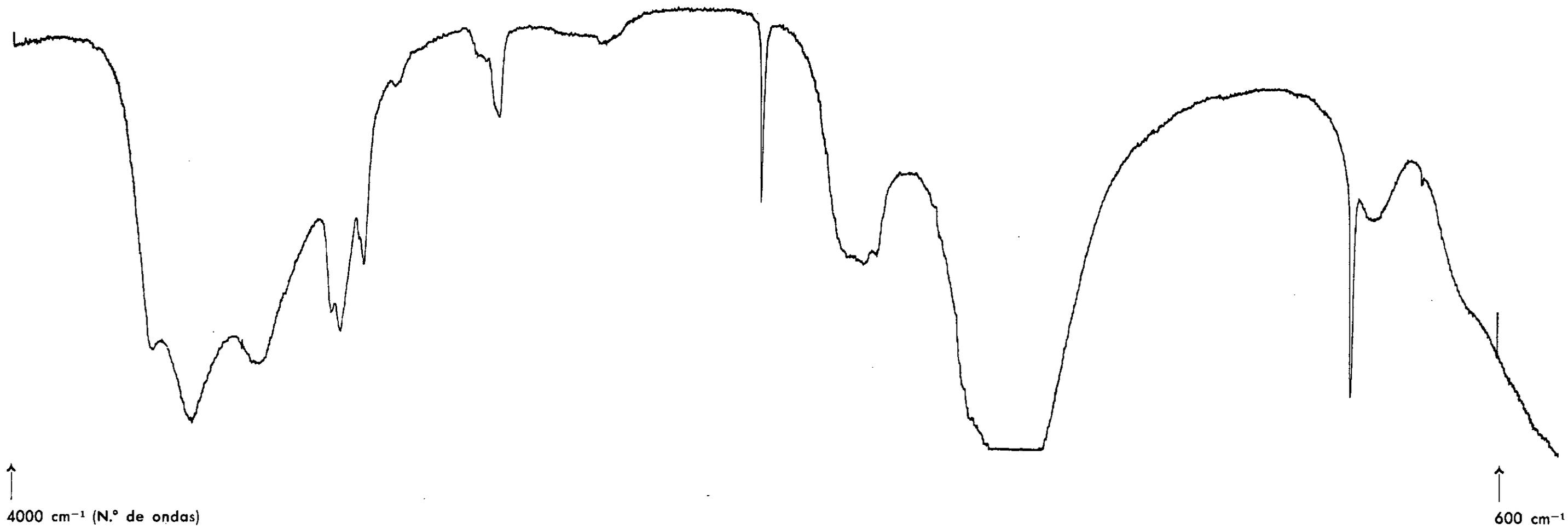
Posteriormente, al revisar la bibliografía, con el fin de establecer correlaciones entre los espectros y la estructura de los correspondientes

Espectro infrarrojo
de $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{NO}_3)_2$





Espectro infrarrojo
de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$



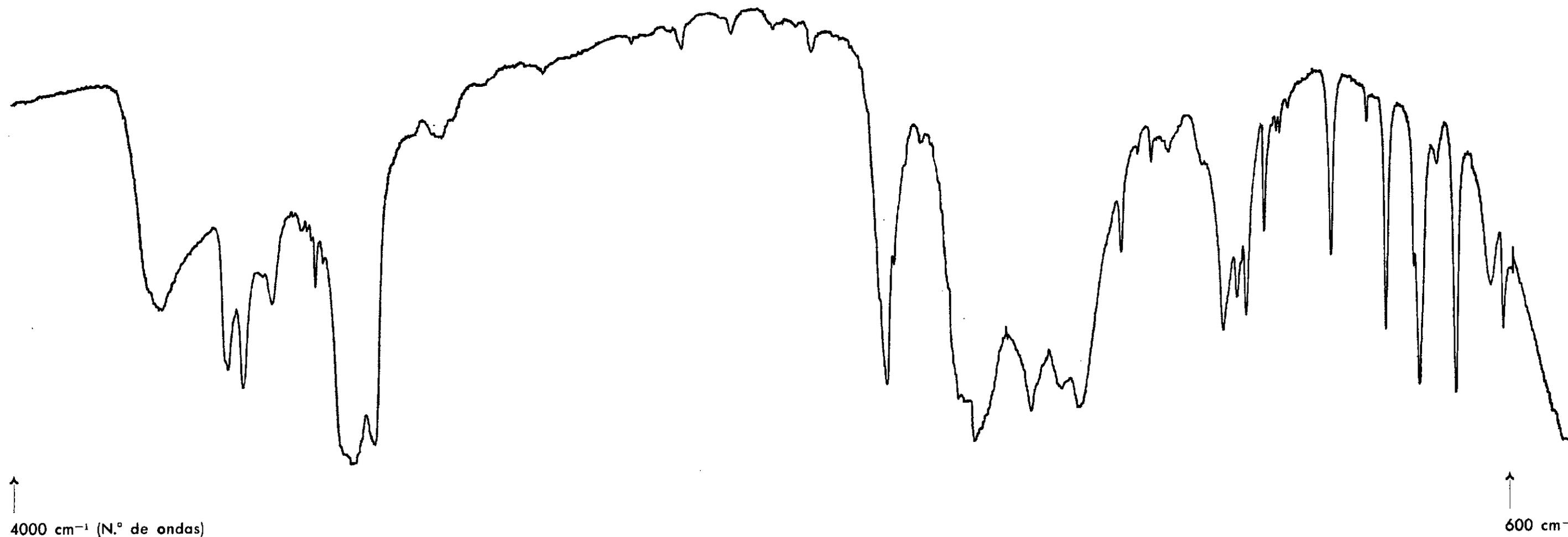
↑
4000 cm^{-1} (N.º de ondas)

↑
600 cm^{-1}



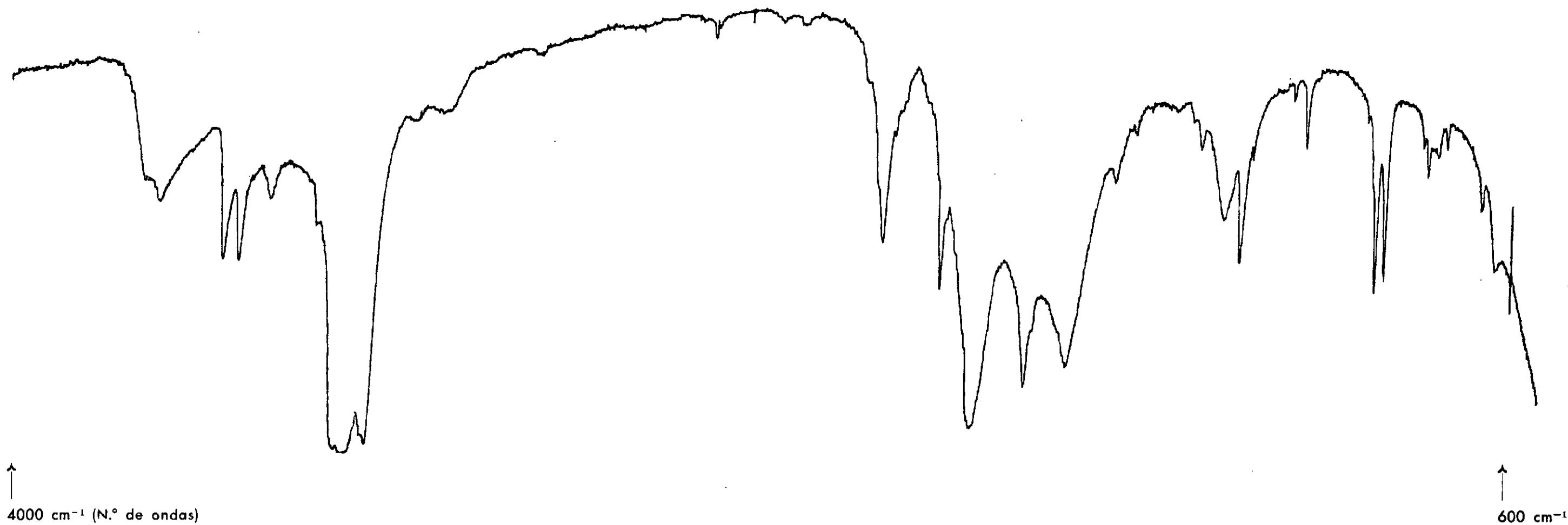


Espectro infrarrojo
de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Anilina}$



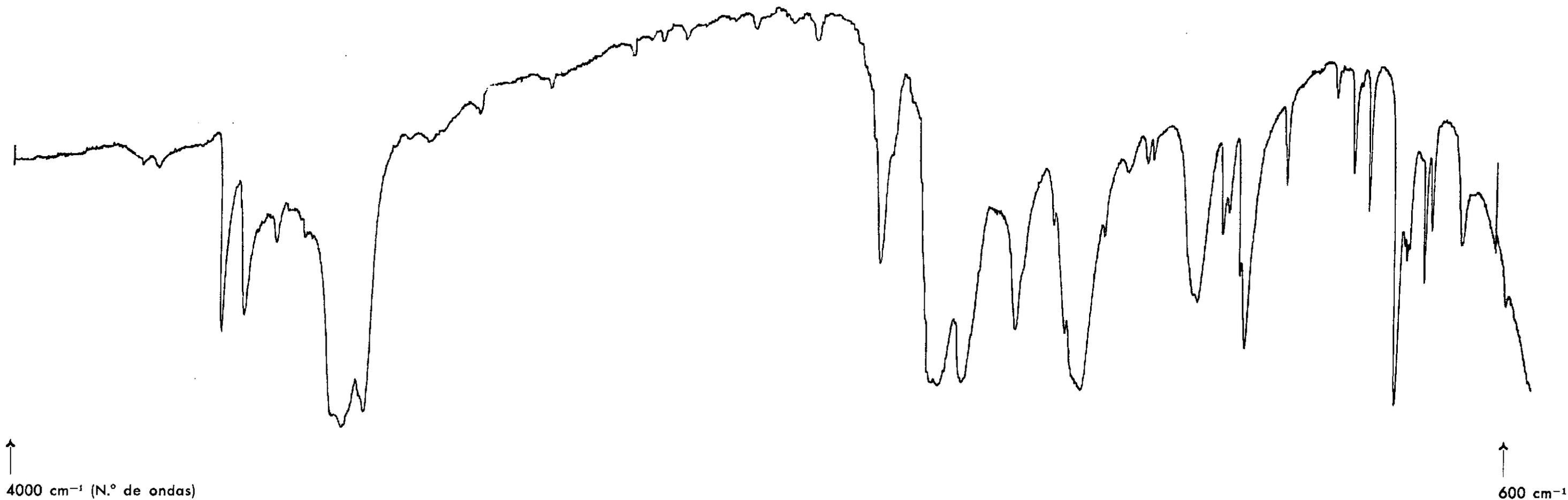


Espectro infrarrojo
de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{p. toluidina}$





Espectro infrarrojo
de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{-O-toluidina}$



compuestos, comprobamos (41) que ya con anterioridad se había tropezado con las mismas dificultades que nosotros al aplicar la técnica de la pastilla del haluro alcalino, dificultades que fueron atribuidas, entre otros motivos, a un fenómeno de intercambio aniónico entre el compuesto inorgánico y el haluro alcalino. Sin embargo, Meloche y Kalbus (42) atribuyen a la humedad adsorbida sobre la superficie de la muestra y del bromuro potásico ser el factor principalmente responsable del intercambio aniónico y, además, limitan su estudio al bromuro potásico y el cloruro potásico. Nosotros hemos extendido el estudio a otros haluros alcalinos y hemos trabajado con sustancias que creemos totalmente exentas de humedad.

RESULTADOS

Para la obtención de los espectros infrarrojos se ha utilizado un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 457. Como antes se ha indicado, las células de absorción se han preparado formando una pasta de la muestra con nujol. Hemos de expresar nuestra gratitud al Dr. Hidalgo y Dra. Bellanato, del Instituto de Optica "Daza Valdés" del C.S.I.C., bajo cuya dirección se han registrado los espectros, y que nos han orientado para su correcta interpretación.

NITRATO DE HEXAMETANOL COBALTO II

En la región de 1.400 cm^{-1} , que aparece enmascarada por las bandas del nujol, se observa una fuerte absorción, correspondiente a la vibración ν_3 del grupo NO_3^- y a las bandas de deformación CH_2 del metanol.

La banda correspondiente a la vibración ν_2 aparece desdoblada (831 y 821 cm^{-1}).

La presencia de los grupos OH correspondientes al metanol aparece manifiesta en la banda ancha a 3.215 cm^{-1} , (vibración de valencia O-H) y las bandas a 1.125 y 1.012 cm^{-1} , esta última asociada primariamente con la vibración ν C-O). La banda ancha a 660 cm^{-1} puede asignarse a la vibración de deformación fuera del plano del grupo OH.

Las bandas de absorción asignadas al grupo NO_3^- ponen de manifiesto, de acuerdo con el trabajo de Miller y Wilkins (43), que el nitrato de hexametanol cobalto II es un compuesto típicamente iónico, ya que no aparece absorción a 1.050 cm^{-1} (ν_1), lo que indica que el ión nitrato man-

(41) KATHERYN E. LAWSON. «Infrared Absorption of Inorganic Substances», pág. 6-Reinhold Publ. Corp. New York, 1961.

(42) V. W. MELOCHE, and G. E. KALBUS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 6, 104, 1958.

(43) MILLER, F. A. and WILKINS, C. H. *Anal. Chem.* 24, 1253 (1952).

tiene su simetría D_{3h} . La banda a 831 cm^{-1} (ν_2) que se presenta desdoblada en el espectro parece contradecir este supuesto; si esto fuera así, es probable que la banda a, aproximadamente, 1.050 cm^{-1} estuviera englobada en la fuerte y ancha que se observa a 1.012 cm^{-1} .

Para fines comparativos, se incluye el espectro de absorción del nitrato de cobalto utilizado para nuestras experiencias. En ambos espectros pueden observarse, además, dos bandas, a 1.800 y 2.400 cm^{-1} , aproximadamente, atribuibles a vibraciones de combinación ($\nu_1 + \nu_2$) y ($\nu_3 + \nu_2$) respectivamente, ambas bandas aparecen muy debilitadas en el complejo con metanol. El convenio utilizado para designar las respectivas absorciones ha sido el establecido por Herzberg (44) y se transcribe a continuación:

NO_3^-	cm^{-1}	vibración.
ν_1	1050	de valencia N-O simétrica.
ν_2	831	de formación NO_2 fuera del plano.
ν_3	1390	de valencia asimétrica NO_2 (doblemente degenerada).
ν_4	720	de balanceo en el plano.

COMPLEJOS DEL TIPO $\text{CoA}_2(\text{NO}_3)_2$ (A = anilina, p-toluidina, o-toluidina)

En los compuestos en que los grupos nitrato están unidos covalentemente por uno o dos átomos de oxígeno al átomo central, la simetría baja y pasa a pertenecer al tipo C_{2v} . Los modos de vibración que cabe esperar son, de acuerdo con Gatehouse et al. (45), los que se indican a continuación:

NO_3^-	cm^{-1}	vibración.
ν_3	no observada	deformación NO_2
ν_1	1290-1253	valencia simétrica NO_2
ν_2	1034-970	valencia N-O
ν_6	800-781	aleteo
ν_4	1531-1481	valencia asimétrica NO_2
ν_5	no observada	balanceo

Es de observar que la notación ν_1 para el ión corresponde a la ν_2 en el grupo unido covalentemente. Debido a la disminución de simetría,

(44) HERZBERG, G. «Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules», pp. 65, 179. Van Nostrand, Princeton-New Jersey (1945).

(45) B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE, and R. S. NYHOLM, J. Chem. Soc. 4222 (1957).

esta vibración (que en el ión totalmente libre es inactiva) aparece en los compuestos en que el nitrato actúa como ligando, y su presencia es una indicación del carácter covalente del enlace.

Por otra parte, la vibración degenerada ν_3 para el ión se desdobra en ν_1 y ν_4 en el grupo nitrato unido covalentemente, y, según Ferraro (46), la extensión en que se produce este desdoblamiento puede ser un criterio del carácter covalente del enlace. A mayor diferencia entre ambas frecuencias, mayor carácter covalente del enlace.

Gatehouse (45) hace observar que fuertes absorciones en las regiones 1530-1480 y 1290-1250, en los compuestos metálicos que contienen el grupo NO_3 , indican que el grupo nitrato está coordinado al metal.

F. A. Cotton y R. H. Soderberg (47) han preparado el nitrato de bis-trimetilfosfina-cobalto II y, por estudio con rayos X, han determinado su estructura molecular; en él, el cobalto está rodeado, de manera irregular, por seis átomos de oxígeno y el ión nitrato actúa como ligando bidentado.

Posteriormente, F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame y R. H. Soderberg (48) han obtenido los espectros de absorción infrarroja de éste y otros compuestos similares. Comparados estos espectros con los de otros compuestos, en que es evidente que el grupo nitrato actúa como monodentado, llegan los citados autores a la conclusión de que "en general no es posible distinguir entre iones nitrato coordinados como monodentados o bidentados sobre la única base del número y posición de las bandas observadas en el infrarrojo".

Por otra parte, A. B. P. Lever (14) basándose en estudios espectrofotométricos y de rayos X, concluye que los compuestos $\text{CoA}_2(\text{NO}_3)_2$ (A: isoquinoleína, quinoleína, 2-picolina) presentan estructura hexacoordinada, con dos grupos nitrato bidentados, en *cis* o *trans*. En el espectro infrarrojo presentan bandas a 1517-1484 y 1305-1258 cm^{-1} .

Los espectros infrarrojos de los complejos obtenidos por nosotros, comparados con los de los respectivos ligandos, presentan las siguientes bandas, que se pueden asignar al grupo nitrato:

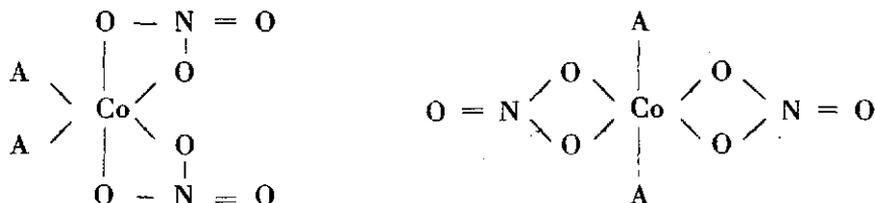
	ν_4	ν_2	ν_6	ν_1
Complejo de anilina:	1450	1065	804	1328 1297
o-tol.	1510	1090	808	1270
p-tol.	1460	1060	804	1310

(46) FERRARO, J. R., *J. Mol. Spectry.* 4, 99 (1960).

(47) F. A. COTTON and R. H. SODERBERG, *J. A. Chem. Soc.* 85, 2402 (1963).

(48) F. A. COTTON, D. M. L. GOODGAME and R. H. SODERBERG, *Inorg. Chem.* 2, 1162 (1963).

Basados en las estructuras, ya determinadas, para los compuestos que cita la bibliografía, y en la extraordinaria concordancia que existe en los valores estimados para la absorción del ión nitrato, concluimos que estos compuestos han de tener también estructura hexacoordinada, estructura que, en el plano, podría representarse por:



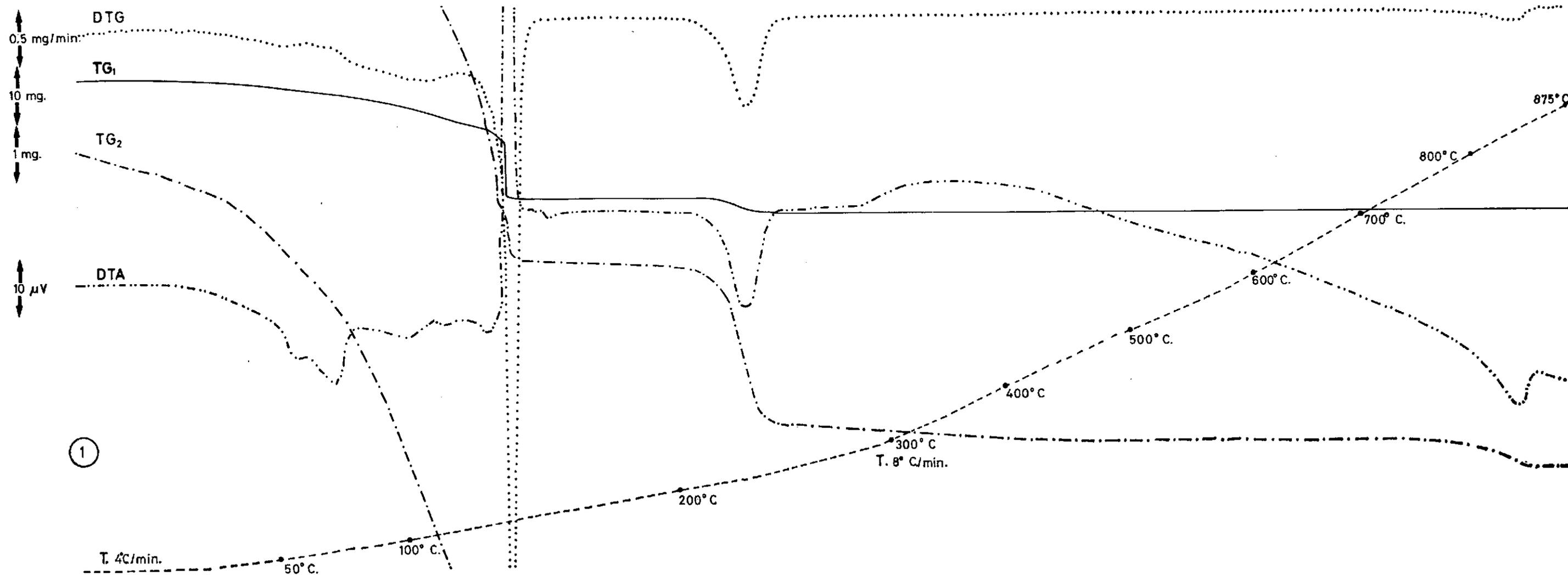
SECCION VI.—ESTUDIO TERMOANALITICO DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS

La termogravimetría y el análisis térmico diferencial son dos técnicas analíticas que han encontrado amplia aplicación en el campo de la Química Inorgánica, ya que suministran información sobre una gran variedad de investigaciones químicas que incluyen procesos tales como descomposición térmica, desolvatación, identificación de fases intermedias, etc.; así como las variaciones de temperatura asociadas a los mismos y los calores de reacción (49), (50). El uso de la termogravimetría derivada permite, además, un estudio más detallado de la velocidad con que transcurre el proceso y una interpretación de la cinética de las reacciones. La casa Mettler Instruments AG, se ofreció a que le enviáramos algunas muestras de sustancias para su estudio termoanalítico, a fin de que comprobáramos las posibilidades de su Termoanalyzer 2. Gracias, pues, a la gentileza de Mettler Instruments, nos ha sido posible completar el estudio de algunos de los compuestos sintetizados a lo largo de nuestro trabajo. Las gráficas registradas son las correspondientes a ATD, TG y TGD y, como indicamos anteriormente, han sido obtenidas con el Termoanalyzer 2 Mettler, que permite efectuar simultáneamente, sobre la misma muestra, la termogravimetría, la termogravimetría derivada y el análisis térmico diferencial.

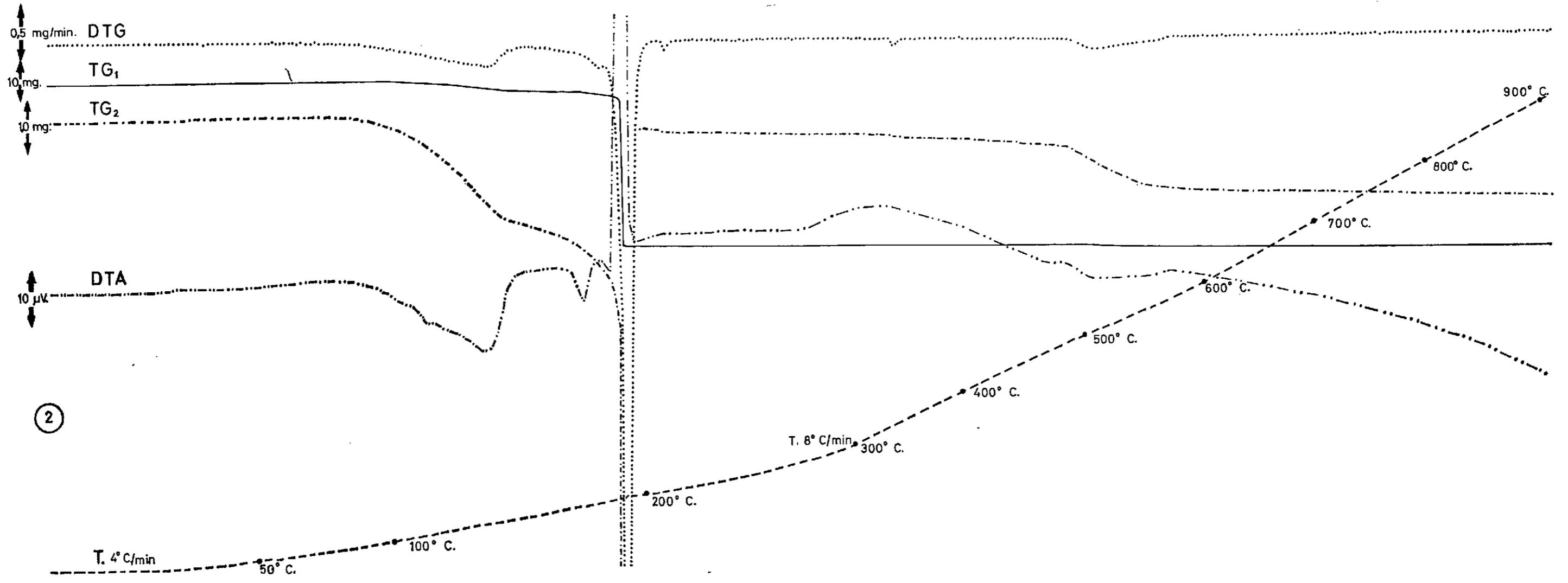
Las gráficas 1), 2), 3) y 4) se refieren a las experiencias llevadas a cabo con el nitrato de hexametanol cobalto II, nitrato de bisanilnacobalto II, nitrato de bisparatoluidinacobalto II y nitrato de bisorto-

(49) C. DUVAL. «Inorganic Thermogravimetric Analysis». 2nd. edition, Elsevier, Amsterdam, 1963.

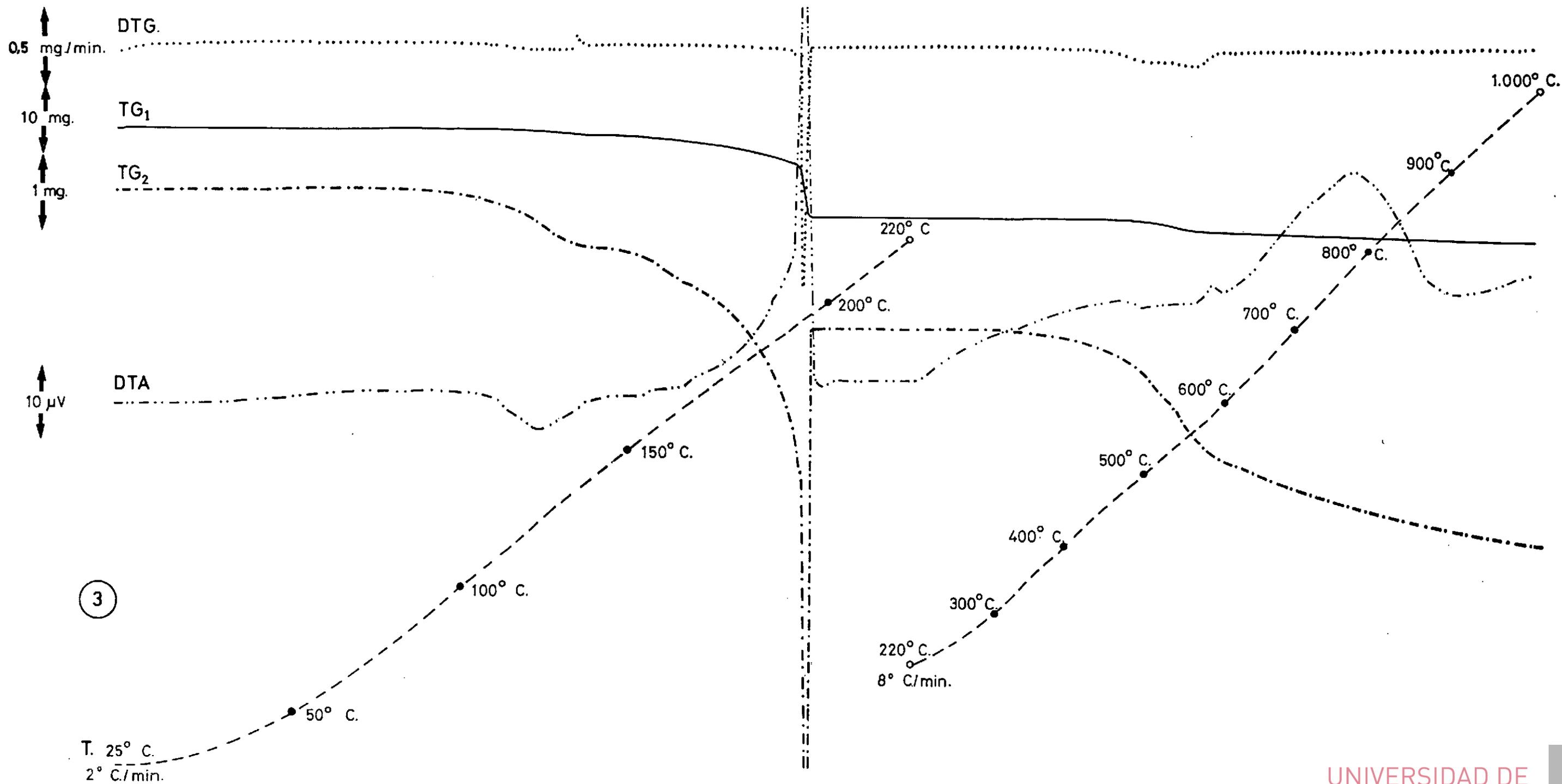
(50) W. W. WENDLANDT, Thermal Methods of Analysis, Interscience. John Wiley, New York, 1964.

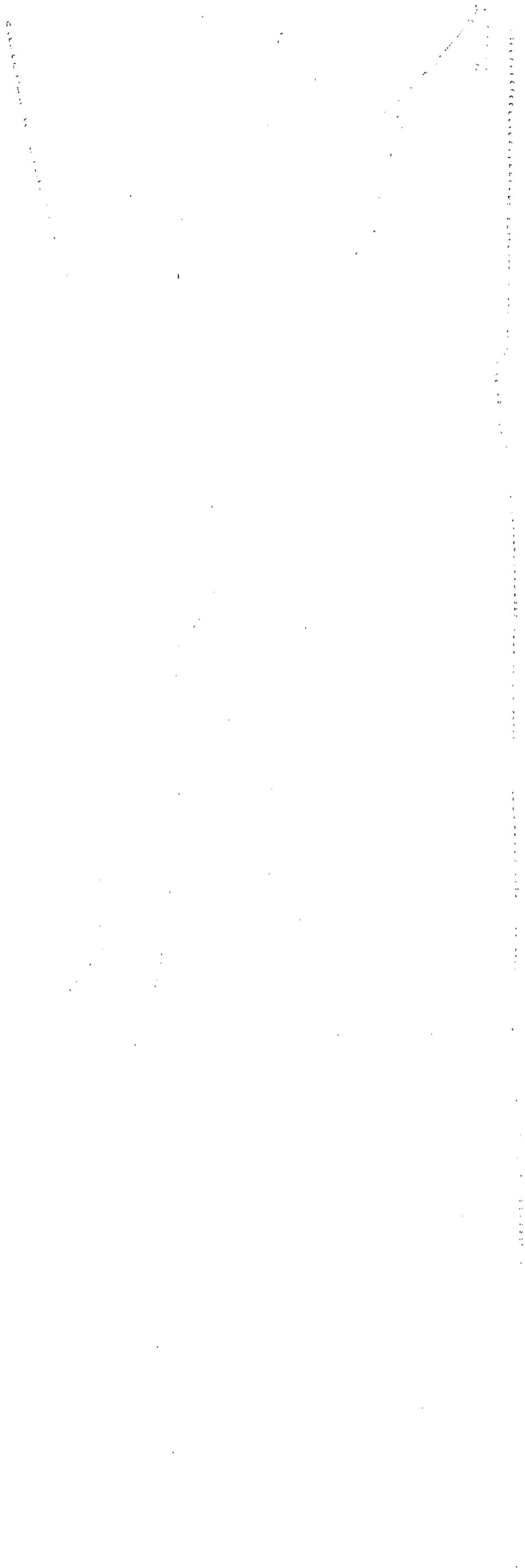


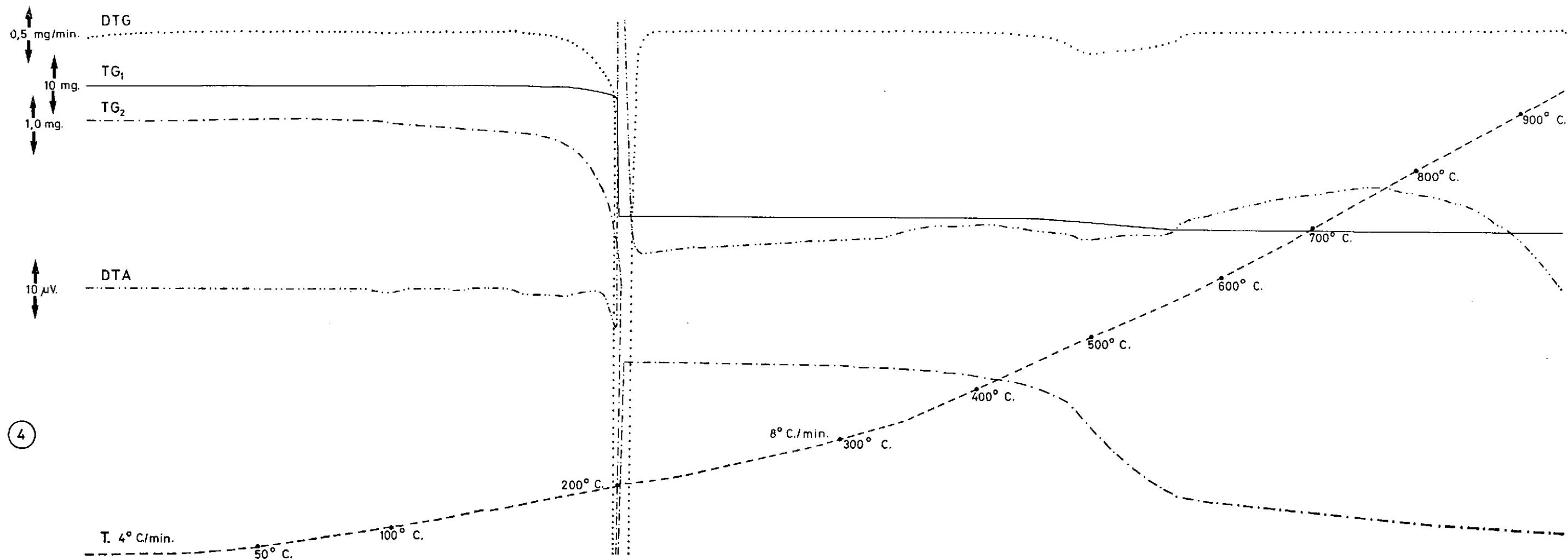














toluidina cobalto II, respectivamente. Se han obtenido en atmósfera de nitrógeno, en crisol abierto y utilizando alúmina como sustancia de referencia. Junto a las respectivas gráficas, se indican las condiciones experimentales adicionales.

A fin de poder establecer la estequiometría de los respectivos procesos, y observar los cambios que tienen lugar en la sustancia durante el calentamiento, hemos reproducido en el laboratorio, hasta donde es posible, las experiencias citadas anteriormente. Para ello, se ha colocado, en cada caso, en un tubo de vidrio, una muestra de, aproximadamente, 0,3 gramos de sustancia y se ha calentado en corriente de nitrógeno. El tubo tiene unos cinco centímetros de alto por dos de ancho, y va provisto de un tubo de entrada, que llega a un centímetro del fondo, y de otro de salida, más corto. Sobre la sustancia, colocada en el fondo del tubo, se hace incidir una corriente de nitrógeno, que, juntamente con los gases producidos, burbujan a la salida a través de una disolución saturada de hidróxido de bario.

A continuación se describen los resultados obtenidos en cada caso y la interpretación de las correspondientes gráficas termoanalíticas, de acuerdo con dichos resultados.

SECCION VI-1.—ESTUDIO TERMOANALITICO DEL NITRATO DE HEXAMETANOL COBALTO II

El termograma número 1 es el correspondiente a la descomposición térmica del nitrato de hexametanol cobalto II. A fin de que se pueda observar con más precisión la transformación exotérmica que tiene lugar a 132-133° C (gráfica de ATD), y la correspondiente pérdida de peso, que se refleja en la gráfica TG-II, ambas se han reducido con un pantógrafo en la relación 3 : 1. A continuación se interpretan dichos termogramas, de acuerdo con nuestras observaciones experimentales. En el caso que nos ocupa, no podemos establecer una estequiometría muy precisa de la reacción, ya que al ser la muestra muy pequeña, la superficie relativa de descomposición es proporcionalmente grande, y, en las manipulaciones previas, puede tener lugar una descomposición parcial de cierta importancia.

En la curva TG se observa, desde el primer momento, una rápida pérdida de peso, debida a la liberación de metanol, pérdida de peso que tiene lugar de manera continua y que está conforme con la poca estabilidad del compuesto. Debido a que el nitrato de tetrametanol cobalto II es una sustancia líquida, no es posible distinguir entre la fusión del nitrato de hexa-

metanol cobalto II, que queda sin descomponer, y la formación del primero de estos compuestos. A unos 56° C, primer pico endotérmico de la curva ATD, se inicia la licuación de la sustancia, mientras que, aproximadamente, a 70° C la sustancia está totalmente licuada (segundo pico endotérmico). Este pico endotérmico y el aumento de pendiente de la curva TGD a esta temperatura lo interpretamos como debido a la transformación: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ de la sustancia que aun quedaba sin descomponer. Los picos endotérmicos a 100° C y 113° C se atribuyen a la formación del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, respectivamente. Tomando como referencia el residuo a 600° C, que consideramos que es el Co_3O_4 , ya que, de acuerdo con los trabajos, citados reiteradamente, de Durrant (31), Duval (32) y Wendlandt (33), es la especie estable a esta temperatura, el peso molecular de la especie presente a 113° C corresponde, con gran precisión al $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (Pm = 247,10). A 128° C se inicia la ebullición (pico endotérmico), ebullición que es violenta a 131° C y que va seguida, inmediatamente, de una fuerte explosión (descomposición de nitratos) con gran desprendimiento de vapores nitrosos, además de una mezcla de productos de oxidación del metanol. El correspondiente pico de la curva ATD es fuertemente exotérmico, lo que está de acuerdo con la bibliografía (51) (52). Efectivamente, en la mayoría de las reacciones de descomposición, el proceso resulta endotérmico, excepto en el caso de los nitratos y otros aniones oxidantes, cuando forman parte de complejos con ligandos reductores. Sin embargo, en el caso que nos ocupa, la temperatura de descomposición de los nitratos es de 132-133° C, mientras que, en la mayoría de las referencias consultadas, se indica que este fenómeno tiene lugar por encima de los 200° C. Así, por ejemplo, el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ descompone a 210° C; el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ a 240° C, y el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$, a 220° C (53) y lo mismo sucede para los complejos obtenidos por nosotros con anilina, orto-toluidina y para-toluidina. Esta diferencia se atribuye a que, al ser el complejo metanólico menos estable que las amminas y aminas citadas, se descompone más rápidamente, liberando metanol, que, al ser un buen reductor, produce la descomposición reductora de los nitratos a temperatura más baja.

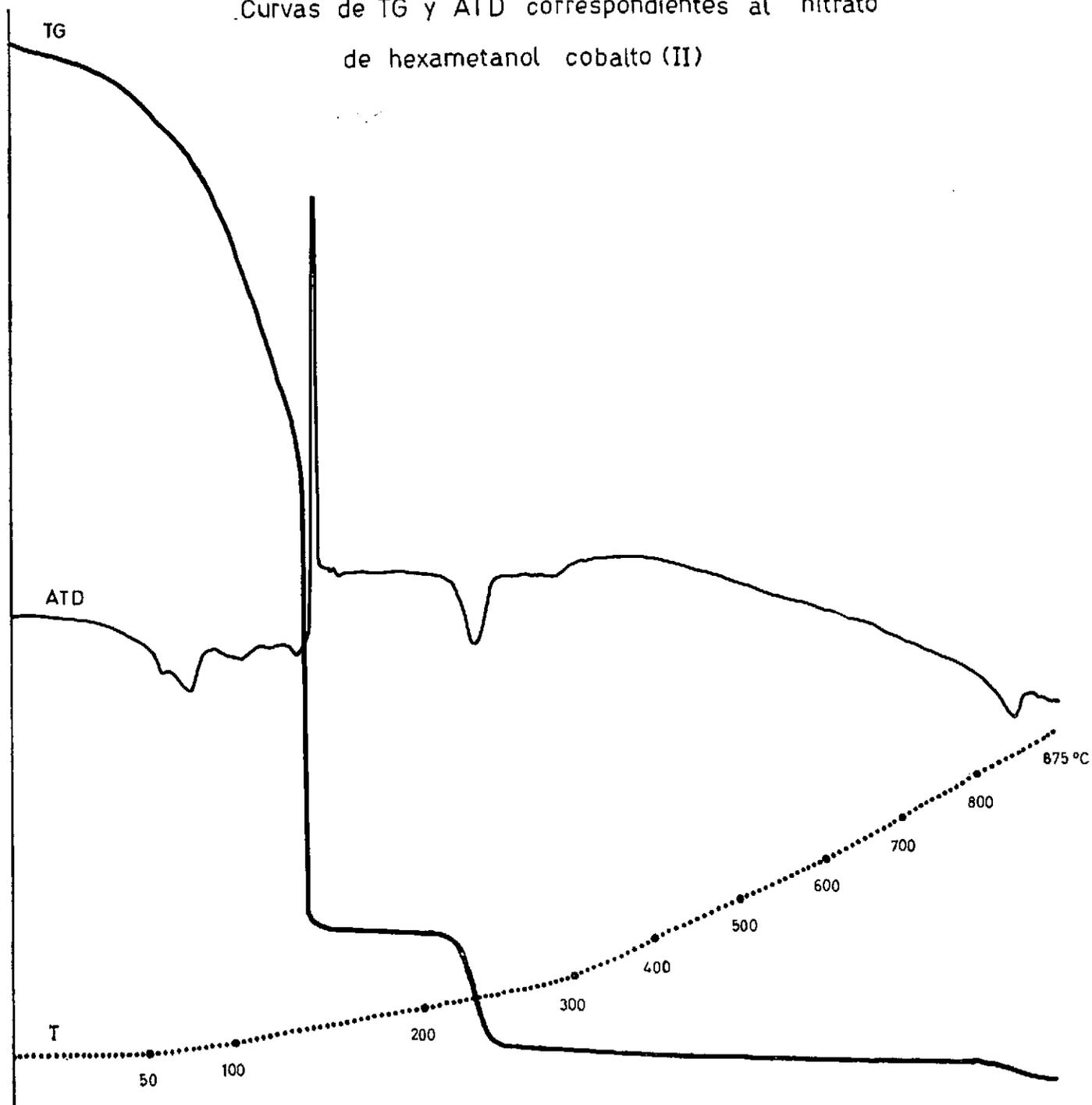
El residuo de la anterior explosión fue analizado investigando cualitativamente nitratos y metanol, y el resultado fue positivo para nitratos y

(51) R. TOMLINSON, K. G. OTTOSON and L. F. AUDRIETH, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 375 (1949).

(52) W. W. WENDLANDT, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 545 (1963).

(53) W. W. WENDLANDT and J. P. SMITH, «The Thermal Properties of Transition Metal Ammine Complexes», pp. 50, 64, 66, 97. Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1967).

Curvas de TG y ATD correspondientes al nitrato de hexametanol cobalto (II)





negativo para metanol. Se hicieron, entonces, determinaciones cuantitativas de nitrógeno y cobalto, y pérdidas por calcinación. Los resultados indican que no se obtiene siempre el mismo producto, aunque se tienen variaciones muy pequeñas. Los resultados analíticos de una de nuestras experiencias son los siguientes:

Nitrógeno	7,25 %
Cobalto	47,96 %
Residuo de calcinación	70,70 %

Los valores calculados para el compuesto: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CoO}$ son los siguientes:

Nitrógeno	8,4 %
Cobalto	53,1 %
Residuo de calcinación	72,3 %

mientras que los que corresponden al $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$, calculados asimismo teóricamente son:

Nitrógeno	8,02 %
Cobalto	51,00 %
% Residuo	71,91

Como se ve, la descomposición del nitrato no es total a esta temperatura, sino que se forma una sustancia que responde a la fórmula $x\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{CoO}$, en la que x e y están en la relación 1:2, aproximadamente, o bien de fórmula $x\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{Co}_2\text{O}_3$, en el supuesto de que durante el proceso se hubiera producido la oxidación del óxido de cobalto II a óxido de cobalto III. En este caso, x e y son, muy aproximadamente, iguales. El color de dicha sustancia es rosa claro, entremezclado con fragmentos netamente negros. Esta sustancia, mezcla o compuesto, es estable hasta 210°C , temperatura a la que se descompone endotérmicamente, para dar lugar a Co_2O_3 , de color negro ($T_{\text{máx.}} = 225^\circ\text{C}$). Este resultado es análogo al que, según Southern y Wendlandt (54) obtuvo Wendlandt estudiando el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; a partir de 165°C se forma el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CuO}$. Este último compuesto había sido descrito, con anterioridad, por Peltier y Duval (55).

(54) T. M. SOUTHERN and W. W. WENDLANDT, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 3783 (1970).

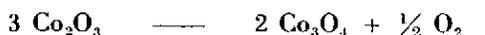
(55) S. PELTIER et C. DUVAL, *C. r. hebd. Seanc. Acad. Sci. París* 266, 1727 (1948).

A partir de 285° C se inicia una transformación exotérmica, que se corresponde con una ligera pérdida de peso, atribuibles ambas a la formación del Co_3O_4 , sustancia que permanece estable hasta 800° C, a partir de cuya temperatura se transforma endotérmicamente en CoO .

A continuación se transcriben los resultados analíticos obtenidos experimentalmente y los valores calculados teóricamente para dichas transiciones:

Peso del residuo a 285° C	8,9 mgs.
Peso del residuo a 750° C	8,6 "
Pérdida de peso	0,3 "
% de pérdida	3,38
% del residuo	96,62

El % del residuo calculado para el proceso.



es de 96,78 %.

Peso del residuo a 750° C	8,6 mgs.
Peso del residuo a 875° C	8,05 "
% de pérdida	6,40
% de residuo	93,60

El % de residuo calculado para el proceso.



es de 93,55 %.

De acuerdo con la bibliografía, citada reiteradamente, el óxido cobaltoso-cobáltico es estable hasta 900° C, al aire o en atmósfera de oxígeno, por lo que es previsible que en atmósfera inerte se descomponga a temperatura algo más baja, para dar lugar al óxido de cobalto II.

SECCION VI-2.—ESTUDIO TERMOANALITICO DE LAS AMINAS DEL NITRATO DE COBALTO II

El comportamiento de las tres aminas frente al calor es muy parecido, manteniéndose estables hasta unos 100° C, temperatura a la que se inicia su descomposición, con liberación del ligando, fenómeno que transcurre

muy lentamente para el complejo de ortotoluidina, que permanece casi invariable hasta unos 155° C, y que, a su vez, es en el que la descomposición de los nitratos se verifica a temperatura más alta. En los tres casos, al igual que sucede con el nitrato de hexametanol cobalto II, la descomposición de los nitratos es fuertemente exotérmica, debido a la presencia, como ligandos, de sustancias fuertemente reductoras. La explosión, que se produce también cuando las sustancias están ya licuadas, es violenta y en la misma se desprenden, además de parte de las aminas no oxidadas, gran cantidad de humos negros, debidos a la oxidación parcial con defecto de oxidante de los radicales hidrocarbonados. El residuo contiene, en los tres casos, cantidades escasas y variables de nitratos sin descomponer, y algún producto de oxidación o polimerización de las aminas, que se libera a partir de unos 400° C, y que no hemos identificado.

1) NITRATO DE BISANILINACOBALTO II

Con la velocidad de calentamiento de 4° C/minuto, no se observa ningún fenómeno hasta 80° C, temperatura a la que cambia el color, que pasa de violeta oscuro a violeta claro, hecho que se corresponde con el comienzo de la descomposición (curva TG). Además, a esta temperatura, la curva ATD pasa por un máximo, correspondiente a una débil transformación exotérmica, iniciada casi al principio del calentamiento, y que se atribuye a una modificación estructural. A 136° C, el color de la sustancia se convierte en violeta muy intenso, que, después va cambiando, lentamente, a pardo. A 160° C se forman las primeras gotitas, y a 174° C (transición endotérmica) la sustancia está totalmente fundida. A partir de 186° C, empiezan a formarse grandes burbujas y la sustancia adquiere un color marrón, muy oscuro, y aspecto viscoso. A 193° C se produce su descomposición, proyectándose parte de la sustancia fuera del recipiente, al mismo tiempo que se inflama. El fenómeno debió transcurrir de forma totalmente paralela al obtener las curvas termoanalíticas, ya que, después de la explosión, el residuo del crisol, según la curva TG-II, representa sólo el 14,2 % de la sustancia inicial. En el residuo se determinaron cuantitativamente nitratos y contiene todavía un 3 % de nitrato de cobalto, expresado en $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, y referido al peso de sustancia inicial. Entre 470° C y 566° C tiene lugar una nueva descomposición importante, aunque, como se indicó anteriormente, no hemos identificado la especie responsable de dicha transformación.

2) NITRATOS DE BISORTOTOLUIDINA Y BISPARATOLUIDINA COBALTO II

Estas sustancias se diferencian ligeramente en su estabilidad térmica. Así, mientras que el complejo de ortotoluidina sólo pierde peso ligeramente, a partir de 90° C, y se mantiene casi invariable hasta unos 155° C, el de paratoluidina experimenta una transformación endotérmica a 120° C con una pérdida de peso apreciable (5 %), fenómeno que va acompañado de una fuerte intensificación del color a violeta más fuerte, al propio tiempo que se forma una masa compacta. A partir de 140° C empiezan a formarse las primeras gotas en el complejo de paratoluidina, y a 150° C la sustancia está totalmente licuada. A 160° C la pérdida de peso es rápida para ambas sustancias y se inicia una transformación exotérmica para el complejo de paratoluidina, que termina con la explosión de los nitratos a 190° C.

En el complejo de ortotoluidina, que funde a 160° C, dando un líquido pastoso, tiene lugar una transformación endotérmica a 195° C, previa a la explosión, y que se corresponde con la ebullición. La descomposición de los nitratos, como en los demás casos, es exotérmica. El residuo, en el que sólo se investigaron nitratos, contiene, en los dos casos, cantidades del orden del 4 %, expresado en $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y referido al peso de dicho residuo. A partir de 400° C, los residuos de ambas sustancias pierden peso, en una transición perfectamente definida, para dar lugar, en último término a un residuo final de 21,42 % y 18,64 % (calculado sobre las cantidades iniciales de los complejos de paratoluidina y ortotoluidina, respectivamente) que no se corresponde exactamente con ninguno de los óxidos de cobalto, lo que se atribuye a la presencia de restos carbonados y posibles proyecciones durante la explosión, respectivamente.

CONCLUSIONES

1) Se ha estudiado la acción del 2,2-dimetoxipropano sobre nitrato de cobalto II hexahidratado, en frío y en caliente, a reflujo.

2) Se ha obtenido, en dicho proceso, la especie nitrato de hexametanol-cobalto, $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6] (\text{NO}_3)_2$,

3) La misma especie $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6] (\text{NO}_3)_2$, se ha obtenido también por acción del nitrato de plata sobre el cobalto, en metanol, y posterior cristalización de la disolución resultante.

4) A partir del $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6] (\text{NO}_3)_2$, y aprovechando su inestabilidad, hemos conseguido aislar, por descomposición a vacío, las nuevas especies $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, que es una sustancia líquida, y, a partir de ésta, el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, sólido.

5) Se ha tratado el $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6] (\text{NO}_3)_2$, tanto en fase sólida como disuelto en metanol, con amoníaco gaseoso, obteniéndose siempre la misma especie: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_2$.

6) La acción del amoníaco líquido sobre el $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6] (\text{NO}_3)_2$ ha dado lugar a la formación de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$.

7) Por reacción de la anilina, disuelta en éter etílico, con el $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6] (\text{NO}_3)_2$, hemos obtenido la nueva especie $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Anilina}$.

8) A un resultado análogo se ha llegado al tratar el compuesto meta-nólico con ortotoluidina o paratoluidina, es decir, a la obtención de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{o-toluidina}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{p-toluidina}$, respectivamente.

9) Se han registrado los espectros de absorción infrarroja de los complejos del nitrato de cobalto II con metanol, anilina, ortotoluidina y paratoluidina, y se han comparado con otros que cita la bibliografía de sustancias cuya estructura es conocida.

10) Los espectros han sido obtenidos en nujol, pues no fue posible hacerlo con pastillas de bromuro potásico u otro haluro alcalino, debido a la interacción de los complejos con los iones haluro.

11) Se ha estudiado, aunque sólo cualitativamente, la acción de algunos haluros alcalinos sobre el nitrato de cobalto hexahidratado y el nitrato de hexametanol cobalto II.

12) El espectro infrarrojo del nitrato de hexametanol cobalto II permite establecer que se trata de un compuesto en el que los grupos nitrato están unidos iónicamente al metal, como era previsible.

13) Los espectros infrarrojos de los compuestos $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{A}$ (A = anilina, ortotoluidina o paratoluidina), presentan las bandas características del grupo nitrato unido covalentemente al metal, muy probablemente de forma bidentada.

14) Se han registrado las gráficas termoanalíticas del nitrato de hexametanol-cobalto II y de los nitratos de bisanilina, bisparatoluidina y bisortotoluidina-cobalto II.

15) El estudio de las gráficas termoanalíticas demuestra que las aminas del nitrato de cobalto II, son mucho más estables frente al calor que el compuesto metanólico.

16) Al igual que en otros casos que cita la bibliografía, la descomposición de los nitratos es muy rápida y fuertemente exotérmica. Esta descomposición tiene lugar a temperatura más baja para el compuesto metanólico, debido a su menor estabilidad.

17) Se ha comprobado que la descomposición del nitrato conduce, en el caso del nitrato de hexametanol cobalto II, a la formación de una sustancia de composición aproximada a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$, que es estable hasta 225°C , aproximadamente, temperatura a la que descompone endotérmicamente.