

# Deshidratación y solvatación metanólica del sulfato de níquel heptahidratado

I. Obtención y estudio del  $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$

POR

M. DE HARO RODRIGUEZ, V. IRANZO RUBIO(\*),  
J. GALVEZ FLORES y G. LOPEZ LOPEZ

## RESUMEN

Se describe la síntesis de  $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ . El compuesto ha sido caracterizado por análisis elemental, análisis térmico, espectrofotometría de infrarrojo y medidas de la susceptibilidad magnética. Los resultados indican que el grupo sulfato es iónico.

## SUMMARY

We report here the synthesis of  $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ . The compound has been characterized by elemental analysis, infrared spectra, thermal analysis and magnetic susceptibility measurements. The results indicate that the sulphate group is ionic.

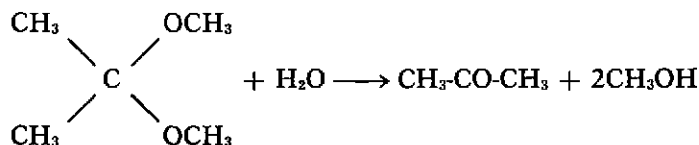
---

(\*) Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad Central de Barcelona.



## INTRODUCCION

Uno de los reactivos más comúnmente utilizados en deshidrataciones de sales hidratadas es el 2,2-dimetoxipropano. Este compuesto actúa sobre las moléculas de agua de cristalización hidrolizándose según la reacción:



En algunos casos se ha descrito la obtención de la sal anhidra o parcialmente hidratada (1), (2), (3), (4), pero en otros se ha demostrado que el metanol liberado en la hidrólisis del 2,2-dimetoxipropano ocupa total o parcialmente las posiciones de coordinación que deja vacantes el agua (5).

Por otra parte, en la bibliografía se describen compuestos en los que existe el catión  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$  frente a aniones de configuración geométrica semejante a la del sulfato; por ejemplo, existe el compuesto  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{ClO}_4)_2$  (6). Teniendo en cuenta estos antecedentes, resulta lógico pensar en la posible preparación de compuestos análogos derivados del sulfato de níquel, utilizando  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  como sustancia de partida.

Una revisión bibliográfica condujo al trabajo de Lobry de Bruin (7) que describe la preparación por cristalización a partir de una disolución de sulfato de níquel heptahidratado en metanol del único compuesto de este tipo reseñado en la bibliografía, el  $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  (8), (9).

En el presente artículo se expone la preparación del compuesto  $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  por insolubilización con 2,2-dimetoxipropano a partir de una disolución metanólica de sulfato de níquel heptahidratado, así como por el método de Lobry de Bruin. Los estudios termoanalíticos, de espectroscopia infrarroja y de sus propiedades magnéticas demuestran la identidad de las especies obtenidas por ambos procedimientos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### PREPARACIÓN DE $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ POR CRISTALIZACIÓN

Se añaden unos 17 gr. de  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a 100 ml. de metanol. (La solubilidad del compuesto es de 16,8 gr. en 100 ml. de metanol.) La mezcla se agita, se filtra y la disolución así saturada se deja reposar. Al cabo de unas horas aparecen unos cristales de color verde azulado. Los cristales se secan haciendo pasar una corriente de aire seco, con lo cual se logra eliminar los últimos vestigios de metanol.

### PREPARACIÓN DE $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ POR INSOLUBILIZACIÓN

Se añaden unos 17 gr. de  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a 100 ml. de metanol; se agita y se filtra y, a la disolución así saturada, se añaden 100 ml. de 2,2-dimetoxipropano. De forma instantánea se observa la formación de un precipitado de color verde azulado que se recoge y se seca como en el caso anterior. El precipitado debe separarse inmediatamente de la disolución, ya que un prolongado contacto con ella facilita la progresiva acción deshidratante del acetal.

## ANÁLISIS

Calculado para la especie  $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ : Ni, 19,26;  $\text{SO}_4$ , 31,50; C, 11,81; H, 5,90. Encontrado para la especie preparada por cristalización: Ni, 19,33;  $\text{SO}_4$ , 31,75; C, 11,23; H, 5,56. Encontrado para la especie obtenida por insolubilización: Ni, 19,22;  $\text{SO}_4$ , 31,28; C, 11,31; H, 5,91.

## TÉCNICAS ANALÍTICAS

En los complejos preparados se determinó el contenido en níquel por gravimetría como dimetilglioximato de Ni(II); el sulfato se determinó por gravimetría en forma de  $\text{BaSO}_4$  y el carbono e hidrógeno mediante un Analizador Elemental Perkin-Elmer 240.

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO

Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 457, utilizando suspensiones en Nujol y en fluo-

rolube sobre ventanas de NaCl. No ha sido posible seguir la técnica de las pastillas de KBr porque las sustancias se descomponen por la acción de la presión y el vacío.

#### ESTUDIO TÉRMICO

Los compuestos obtenidos se han sometido a estudios de análisis térmico con un equipo Netzsch, modelo STA 429, que permite obtener simultáneamente, sobre la misma muestra, las curvas correspondientes al ATG y ATD en función de la temperatura.

#### ESTUDIO DEL MAGNETISMO

En las medidas realizadas se ha seguido el método de Gouy según las indicaciones de Figgis y Lewis (10). El equipo utilizado consta de una balanza digital analítica Sartorius 2400 y un electroimán Científica de las siguientes características: diámetro de polos, 7,5 cm., y distancia entre polos, 1,5 cm. Se ha utilizado un tubo de vidrio de longitud total 11,6 cm. El campo aplicado ha sido de 4.400 gauss y la temperatura de las experiencias 14° C.

La constante de calibrado del tubo se ha determinado utilizando como sustancia patrón el compuesto  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ , preparado según el procedimiento descrito por Adams y Raynor (11).

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO

Las bandas de absorción de la especie obtenida por insolubilización con 2,2-dimetoxipropano coinciden exactamente con las de la especie preparada por cristalización. Según esto, y teniendo en cuenta que los resultados obtenidos en los análisis son coincidentes, se llega a la conclusión de que la sustancia obtenida por insolubilización es la misma que la obtenida por Lobry de Bruin. Las frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas observadas son:

3500-3000 (OH), 2940 (C-H), 2820 (C-H), 1670 (HOH), 1450 (C-H),  
1425 (OH), 1080 ( $\text{SO}_4$ ), 1020 (C-O), 990 ( $\text{SO}_4$ )

En la región 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda ancha característica de la vibración de valencia de los grupos OH del agua y del metanol. La existencia de agua se pone de manifiesto por la banda a 1670  $\text{cm}^{-1}$  originada por la vibración de deformación HOH.

Las bandas a 1080 y 990  $\text{cm}^{-1}$  se deben al grupo  $\text{SO}_4$ . La primera se asigna a la vibración  $\nu_3$  ( $F_2$ ) de valencia S-O. La segunda a la vibración  $\nu_1$  ( $A_1$ ) de valencia S-O. Esta última, que no debería aparecer en el espectro por no ser activa en el infrarrojo, se presenta como una banda muy débil, lo que de acuerdo con Nakamoto (12) es debido a perturbaciones cristalinas sobre el ión  $\text{SO}_4^{2-}$ . También en el espectro del  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se encuentra a 985  $\text{cm}^{-1}$ .

Se observa a 1130  $\text{cm}^{-1}$  un hombro que, aunque tiene una intensidad de absorción inferior a la de la banda a 1080  $\text{cm}^{-1}$ , podría hacer nos pensar en un desdoblamiento de la banda de vibración  $\nu_3$  del grupo sulfato. Si esto se interpreta así, sería señal de que dicho grupo puede encontrarse como ligando monodentado (la presencia de  $\nu_1$  como banda muy débil se opone a este razonamiento). Sin embargo, el posible desdoblamiento no es lo suficientemente claro como para poder afirmar que el grupo sulfato se halla como ligando monodentado, porque en el espectro del  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  aparece también un hombro a 1130  $\text{cm}^{-1}$ , aunque no tan intenso como en el caso anterior. Por tanto, nos inclinamos a creer que el sulfato pertenece al grupo  $T_d$ , es decir, que se encuentra en el complejo como ión libre  $\text{SO}_4^{2-}$ .

La banda a 1020  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de valencia C-O del metanol.

En el espectro en nujol no se pueden observar las bandas de absorción del grupo metilo del metanol. Sin embargo, en el espectro en fluorolube aparecen las bandas a 2940 y 2820  $\text{cm}^{-1}$ , debidas a las vibraciones de valencia asimétrica y simétrica C-H del grupo  $\text{CH}_3$ . En la región de los 1400  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran dos bandas, la primera a 1450  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de deformación asimétrica del metilo) y la segunda a 1425  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de deformación en el plano del OH). Estas bandas que aparecen en el espectro en fluorolube, junto con la situada a 1020  $\text{cm}^{-1}$  (tanto en nujol como en fluorolube), ponen de manifiesto, de forma clara, la presencia de metanol en el complejo.

En resumen, los espectros infrarrojos demuestran la existencia de los ligandos agua y metanol y están de acuerdo con la fórmula  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{SO}_4$ .

## ESTUDIO TÉRMICO

La figura 1 corresponde al termograma realizado en atmósfera dinámica de nitrógeno y con una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

La primera pérdida de peso se inicia a unos  $50^{\circ}\text{C}$  y transcurre de manera continua hasta unos  $280^{\circ}\text{C}$ . Esta pérdida va acompañada de una acusada transformación endotérmica. A partir de  $280^{\circ}\text{C}$  se inicia una segunda pérdida que tiene lugar entre esta temperatura y la de  $440^{\circ}\text{C}$ . Esta pérdida es exotérmica y la temperatura del máximo corresponde a  $320^{\circ}\text{C}$ . De acuerdo con la gráfica ATD, a partir de  $390^{\circ}\text{C}$  se inicia una transformación exotérmica que no va acompañada de pérdida de peso y que en dicha gráfica se aprecia de manera irregular. Estas transformaciones han de atribuirse necesariamente a modificaciones estructurales.

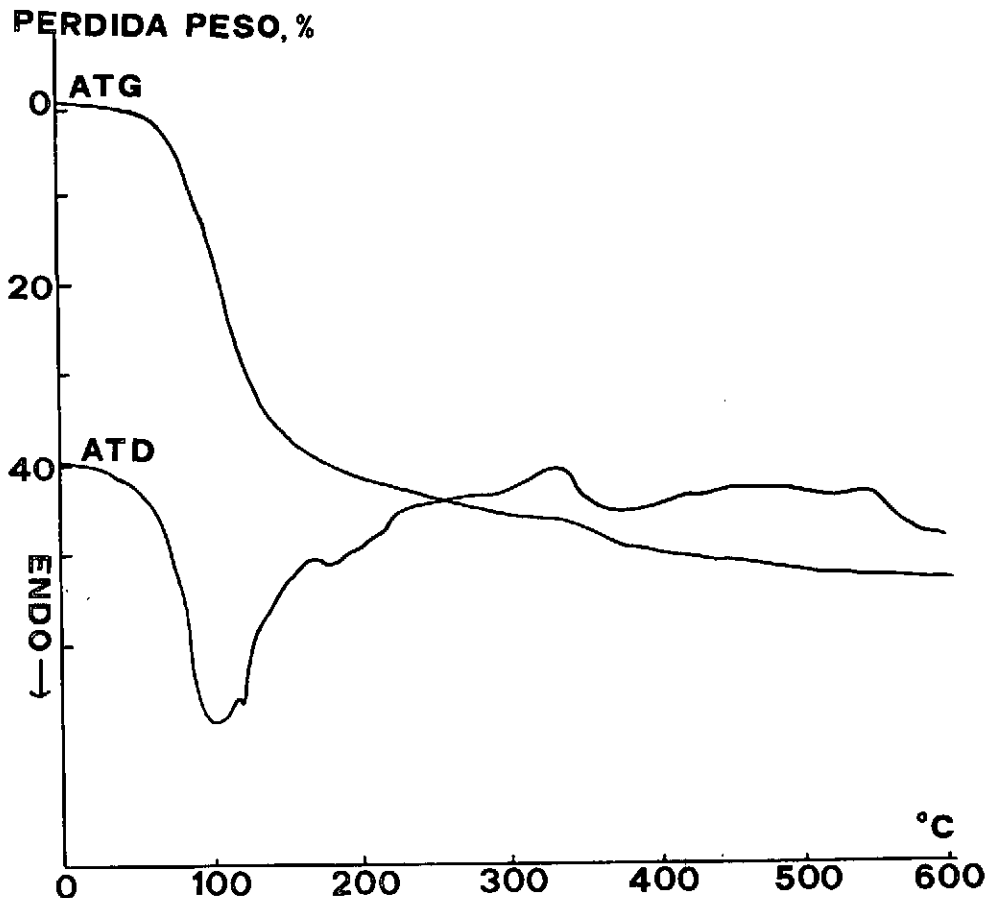


FIGURA 1

Con objeto de lograr una mayor resolución en el intervalo comprendido entre la temperatura ambiente y 140° C, se realizaron experiencias calentando una muestra de  $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  a 2° C/min. hasta 70° C, temperatura a la que se mantuvo el sistema durante unas dos horas (figura 2) la pérdida de peso correspondió a tres moles de metanol por cada mol de sustancia. Después se calentó a 5° C/min. hasta alcanzar 140° C, manteniendo esta temperatura durante unos cuarenta y cinco minutos; la nueva pérdida de peso correspondió a algo más de una molécula de agua. Al continuar trabajando en estas condiciones, las pérdidas de peso que siguieron al elevar la temperatura hasta 600° C fueron prácticamente continuas, no pudiéndose apreciar separación alguna entre las dos moléculas de agua restantes.

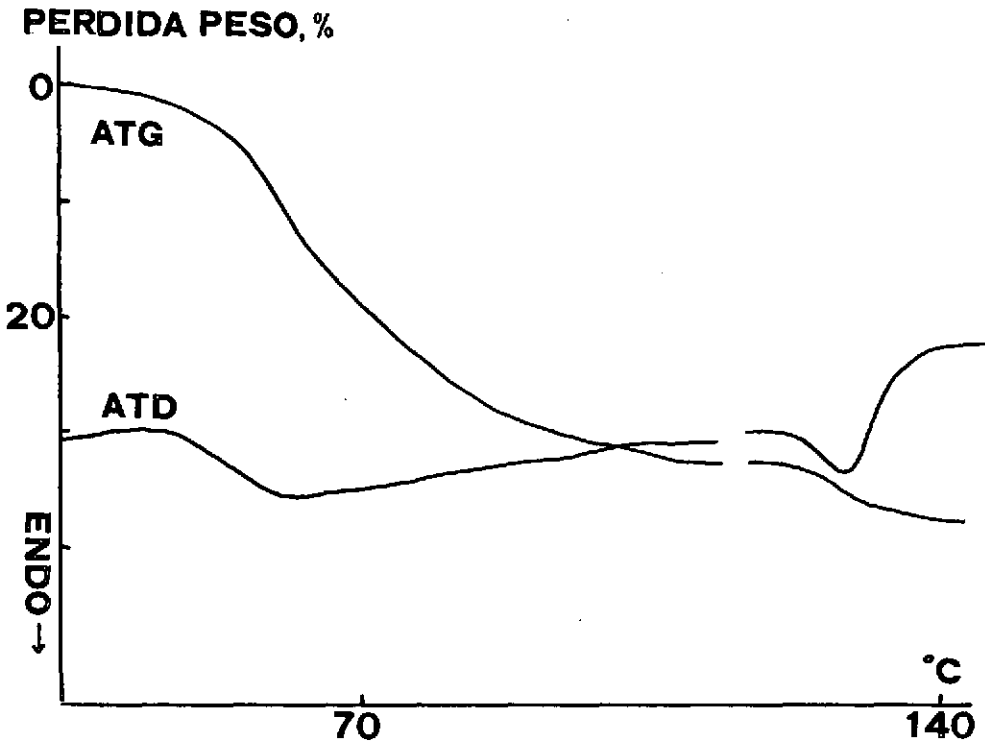
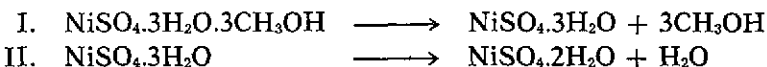


FIGURA 2

En la tabla 1 se han recogido los datos obtenidos de ambos termogramas y las distintas transformaciones se interpretaron como sigue:



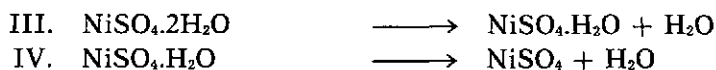


TABLA 1

Transformación	Pérdida de peso, %		Intervalo de temp., °C
	Teórica	Experimental	
I	31,50	32,06	50-70
II	5,90	6,54	70-140
III	5,90	5,75	140-280
IV	5,90	5,85	280-440

## MEDIDAS MAGNÉTICAS

Desde el punto de vista magnético, la mayor parte de los complejos de Ni(II) se pueden dividir en tres categorías: a) complejos octaédricos, paramagnéticos, con momentos magnéticos comprendidos entre 2,83 y 3,4 MB, dependiendo de la contribución de orbital (13); b) complejos plano-cuadrados, diamagnéticos; c) complejos tetraédricos, paramagnéticos, con momentos comprendidos entre 3,7 y 4,0 MB, aunque cabe la posibilidad de que si los ligandos se encuentran muy distantes en la serie espectroquímica los momentos sean del mismo orden que en los complejos octaédricos.

En el caso del compuesto  $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  (obtenido por los dos métodos señalados anteriormente), la susceptibilidad es  $14,64 \cdot 10^{-6}$  unidades c.g.s. Teniendo en cuenta el peso fórmula y las contribuciones diamagnéticas de los ligandos, se obtiene una susceptibilidad molar corregida de  $4607 \cdot 10^{-6}$  unidades c.g.s. Como la medida se realizó a 14° C, resulta un momento magnético efectivo de 3,24 MB.

Este valor de 3,24 MB está de acuerdo con los que ordinariamente se encuentran en los complejos octaédricos de Ni(II) debido a la existencia de dos electrones desapareados, por lo que podemos formular el compuesto como  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{SO}_4$ .



## BIBLIOGRAFIA

1. FRANZ, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 737 (1963).
2. STARKE, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11, 77 (1959).
3. MEEK, D. W.; DRAGO, R. S., y PIPER, T. S., *Inorg. Chem.*, 1, 285 (1962).
4. LÓPEZ, G., Tesis Doctoral, Universidad de Murcia (1971).
5. GÁLVEZ, J., Tesis Doctoral, Universidad de Murcia (1971).
6. IMHOF, V., y DRAGO, R. S., *Inorg. Chem.*, 4, 427 (1965).
7. LOBRY DE BRUIN, *Rec. Trav. Chim.*, 22, 407 (1903).
8. MELLOR, J. W., *A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry*, vol. XV, pág. 464, Longmans Green and Co., Londres (1942).
9. PASCAL, P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. XVIII, pág. 782, Masson et Cie. Editeurs, París (1963).
10. FIGGIS, B. N., y LEWIS, J., en *Modern Coordination Chemistry*, Interscience Publishers, New York (1960).
11. ADAMS, D. M., y RAYNOR, J. B., *Química Inorgánica Práctica Avanzada*, pág. 52, Editorial Reverté, S. A., Barcelona (1966).
12. NAKAMOTO, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2.ª edición, pág. 173, Wiley-Interscience, New York (1970).
13. FIGGIS, B. N., y LEWIS, J., en *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. VI, Interscience Publishers, New York (1963).

