

Deshidratación y solvatación metanólica del sulfato de níquel heptahidratado

II. Obtención y estudio del $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$

POR

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

RESUMEN

Se ha preparado un nuevo complejo de Ni(II), $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$. El compuesto ha sido caracterizado por análisis elemental, espectrofotometría de infrarrojo, análisis térmico y medidas de la susceptibilidad magnética. Los resultados indican que el grupo sulfato se encuentra como ligando bidentado.

SUMMARY

We wish to report the synthesis of a new complex of Ni(II), $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$. The compound has been characterized by elemental analysis, infrared spectra, thermal analysis and magnetic susceptibility measurements. The results indicate that the sulphate group behaves as a bidentate ligand.

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



INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) se describió la preparación y estudio del compuesto $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$.

Se intentó eliminar las tres moléculas restantes de agua sometiendo el $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ a la acción deshidratante del 2,2-dimetoxipropano, siguiendo el camino que condujo a Imhof y Drago (2) a preparar mediante dicho acetal el $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ a partir de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Con el fin de ver la influencia que la temperatura podía ejercer sobre la acción deshidratante del acetal, se sometieron cuatro muestras de $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ a la acción directa del 2,2-dimetoxipropano a temperatura ambiente, 50° C, 70° C y a la temperatura de ebullición del acetal (83° C), respectivamente. En todos los casos la especie obtenida fue $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$. Incluso realizando las experiencias en las condiciones operatorias citadas pero en presencia de un gran exceso de ligando metanol, los resultados conseguidos fueron siempre los mismos. Por tanto, el 2,2-dimetoxipropano actúa únicamente como agente de deshidratación: elimina las tres moléculas de agua pero no entran nuevas moléculas del ligando metanol en las tres posiciones de coordinación que deja vacantes. De acuerdo con los espectros infrarrojos, es el grupo sulfato el que se coordina al Ni^{2+} .

PARTE EXPERIMENTAL

PREPARACIÓN DEL $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ A PARTIR DE $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$

Se añadieron 5 grs. de $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ a 100 ml. de 2,2-dimetoxipropano y, a temperatura ambiente, se agitó la suspensión durante cuarenta y ocho horas. Al cabo de este tiempo quedó en el fondo del matraz de agitación un depósito homogéneo de color amarillento. Este precipitado se filtró y se secó mediante una corriente de aire seco.

En las experiencias llevadas a cabo a temperaturas superiores a la ambiente se añadieron 5 grs. de $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ a 100 ml. de 2,2-dimetoxipropano y se introdujo el matraz en un termostato a 50° C, 70° C y 83° C. Al cabo de dos horas se disolvió la masa sólida quedando una disolución verde completamente transparente. Después de unos treinta minutos apareció un precipitado amarillo que ya no sufrió transformación incluso después de seis horas. El precipitado se secó mediante una corriente de aire seco.

PREPARACIÓN DEL $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ A PARTIR DE $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Las técnicas utilizadas fueron las mismas que las expuestas en el caso anterior, pero tomando como producto de partida sulfato de níquel heptahidratado y la mezcla 2,2-dimetoxipropano-metanol en la proporción 1 : 1.

ANÁLISIS

Calculado para $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$: Ni, 23,41; SO_4 , 38,29; C, 14,35; H, 4,78.
Encontrado: Ni, 23,48; SO_4 , 38,35; C, 13,90; H, 4,60.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Las técnicas experimentales de análisis, de registro de espectros infrarrojos y de termogramas, así como de medidas de susceptibilidad magnética, seguidas en el presente trabajo son las mismas que se describieron en una publicación anterior (1).

RESULTADOS Y DISCUSION

ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO

Aparece una banda con dos picos a 3300 y 3200 cm^{-1} correspondientes a la vibración de valencia del grupo OH. Como en la región de los 1600 cm^{-1} no se observa ninguna banda de deformación HOH, queda descartada la existencia de agua en el complejo. Por tanto, los grupos OH son del metanol, pero al haber dos picos perfectamente diferenciados podrán existir en el complejo moléculas de metanol distintamente enlazadas. (Obsérvese en el estudio termoanalítico que realizamos más adelante que los termogramas ponen de manifiesto que, por mol de complejo, 1/3 mol de metanol se comporta de forma distinta frente a un aumento de la temperatura.) Por otra parte, a 620 cm^{-1} aparece una banda que podría ser debida a la vibración de deformación fuera del plano del grupo OH, y solamente la presenta el metanol cuando está enlazado por puente de hidrógeno (3); la existencia de dicha banda sirve de apoyo a lo anteriormente expuesto, si bien con cierta reserva, porque en la región de los 600 cm^{-1} absorbe también el grupo sulfato. Sin embargo, a 770 cm^{-1} se presenta una absorción que podría ser ori-

ginada por el metanol enlazado por puente de hidrógeno, análogamente a la que en esta región del espectro presentan los acuocomplejos en los que las moléculas de agua interaccionan por enlaces de hidrógeno fuertes (4).

A 1020 cm^{-1} se observa la banda de vibración de valencia C-O del metanol.

La banda de vibración ν_3 del grupo sulfato se encuentra desdoblada en tres bandas a 1160, 1110 y $1065\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ (figura 1). Esto significa que el grupo sulfato no pertenece al grupo puntual T_d , o sea, está en el complejo como ligando bidentado quelato o puente (5).

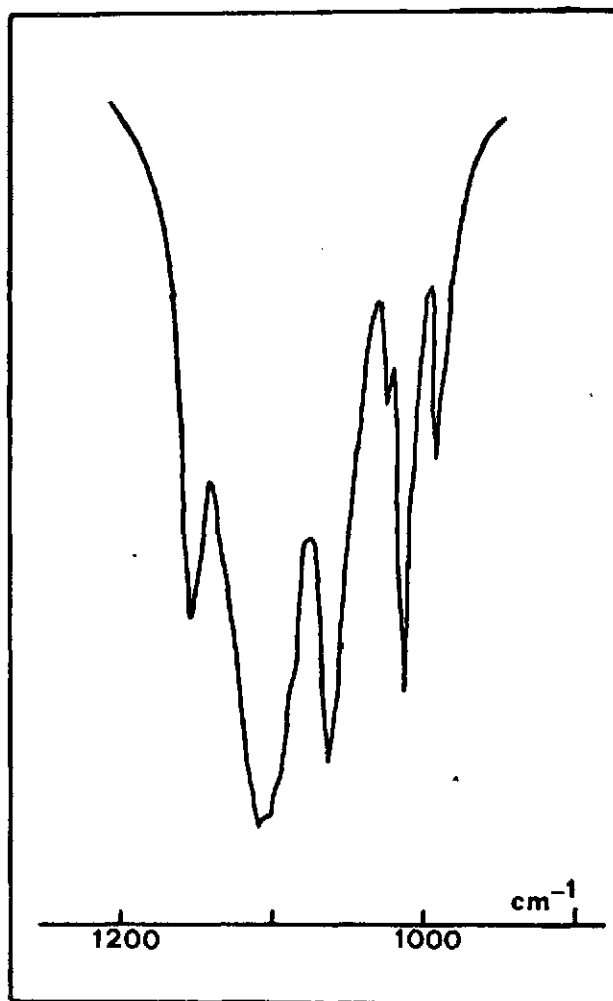


FIGURA 1

Diversos investigadores (6), (7), (8), hacen notar que las tres bandas en que se desdobra ν_3 aparecen a mayor frecuencia en el sulfato quelato que en el sulfato puente y que, además, en el sulfato quelato la superior se encuentra por encima de los 1200 cm^{-1} , mientras que en el sulfato puente por debajo de esa frecuencia. Por ello, hay sólidas razones para suponer que en el $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ el grupo sulfato se encuentra como ligando puente.

ESTUDIO TÉRMICO

Se registraron los termogramas correspondientes a la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$, operando en atmósfera estática de aire, dinámica de aire o dinámica de nitrógeno, con un flujo de 45 ml./min. y una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La sustancia de referencia fue Al_2O_3 y la temperatura inicial 20°C.

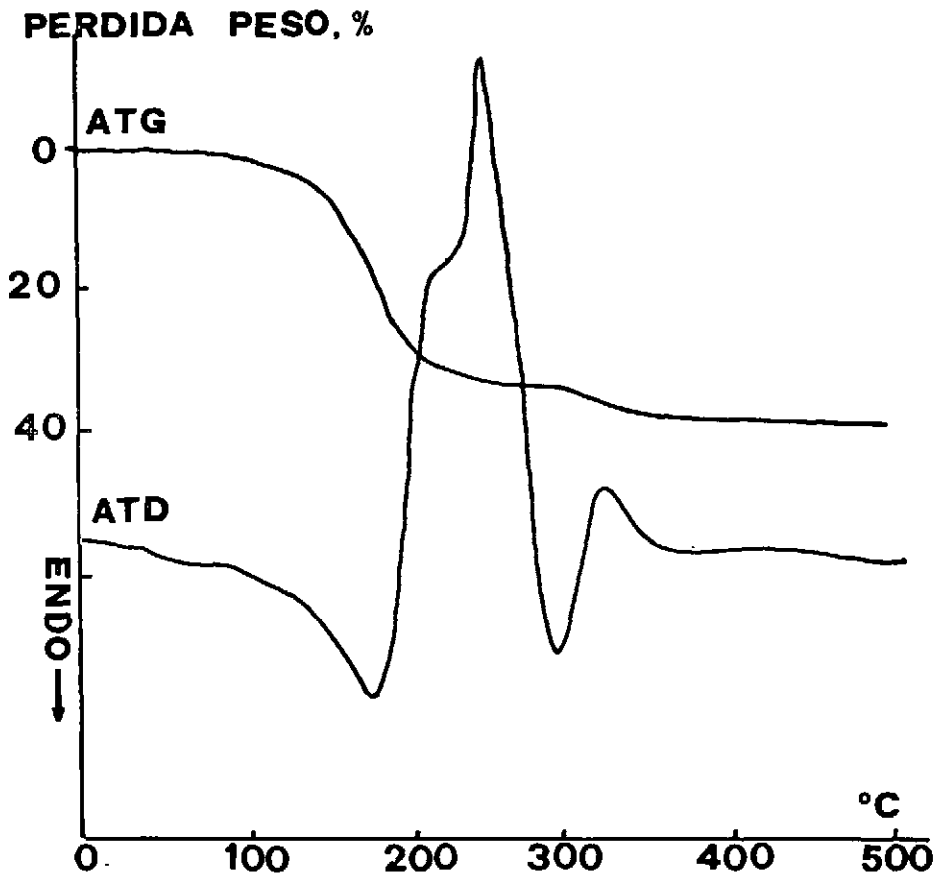


FIGURA 2



En atmósfera estática de aire (figura 2), a unos 65° C se inicia una transformación endotérmica importante (T máx. 180° C), asociada a una pérdida de peso que termina a 290° C. Esta pérdida equivale a dos moles de CH₃OH por mol de NiSO₄·3CH₃OH, y va seguida de un desprendimiento de calor (T máx. exotérmico 250° C) que se atribuye a la combustión del metanol liberado.

A 300° C, poco antes de producirse una nueva pérdida de peso, se inicia una transformación endotérmica que, como antes, va seguida de otra exotérmica. En principio, como anteriormente, esta última variación de entalpía se puede atribuir a la combustión del metanol residual, aunque debe depender también de otros factores (modificaciones estructurales, probablemente), ya que se presenta también en atmósfera dinámica de nitrógeno. La segunda pérdida de peso, 0,33 moles de metanol por mol de NiSO₄·3CH₃OH, tiene lugar entre 290 y 395° C (T máx. 330° C).

Los termogramas registrados en atmósfera dinámica de aire no aportaron nada nuevo; solamente es de destacar que las anomalías exotérmicas son, en este caso, mucho más acusadas que en el anterior, lo cual está de acuerdo con una atmósfera continuamente renovada y, por tanto, con una combustión más completa.

En atmósfera dinámica de nitrógeno desaparece la transformación exotérmica correspondiente a la primera etapa de liberación del metanol, pero permanece la correspondiente a la segunda etapa. Esto confirma la hipótesis anteriormente postulada de que esta segunda pérdida debe ir acompañada de una modificación estructural, pasando a una forma más estable.

Es de notar que el metanol se libera en dos etapas, siendo 2,66 moles de dicho compuesto los que se desprenden en la primera etapa y 0,33 moles en la segunda.

MEDIDAS MAGNÉTICAS

La susceptibilidad magnética del compuesto NiSO₄·3CH₃OH es 17,76·10⁻⁶ unidades c.g.s. Multiplicado este valor por el peso fórmula del compuesto y haciendo las correcciones del diamagnetismo de los ligandos se obtiene una susceptibilidad molar corregida de 4560·10⁻⁶ unidades c.g.s. Teniendo en cuenta que la temperatura es de 14° C, resulta, finalmente, un momento magnético efectivo de 3,24 MB. Este valor es del orden de los que se encuentran en los complejos octaédricos de Ni(II), por lo que es probable que la estereoquímica de este complejo sea octaédrica.

BIBLIOGRAFIA

1. DE HARO RODRÍGUEZ, M.; IRANZO RUBIO, V.; GÁLVEZ FLORES, J.; LÓPEZ LÓPEZ, G., *Anales de la Universidad de Murcia* (Ciencias, núm. 1-2-3-4, Vol. XXXIII, Curso 74-75. Edición 1979).
2. IMHOF, V., y DRAGO, R. S., *J. Inorg. Chem.*, 4, 427 (1965).
3. CONLEY, R. T., *Infrared Spectroscopy*, Allyn y Bacon, Inc., Boston (1966).
4. ROCCHICCIOLI, C., *Comp. Rend.*, 257, 3851 (1963).
5. NAKAMOTO, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2.ª edición, pág. 173, Wiley-Interscience, New York (1964).
6. BARRACLOUGH, C. G., y TOBE, M. C., *J. Chem. Soc.*, 1993 (1961).
7. MC WHINNIE, W. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26; 21 (1964).
8. ESKENAZI, R.; RASCOBAN, J., y LEVITUS, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 521 (1966).

El presente documento es una copia digital de un documento original que forma parte de un archivo de texto. El contenido del documento original no es legible debido a la baja resolución de la imagen. El texto visible en esta copia es el siguiente:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

