

Acción del 2,2-Dimetoxipropano sobre algunos nitratos de metales de transición

POR

E. GOMEZ CASTAÑO, V. IRANZO RUBIO (*),
G. LOPEZ LOPEZ y J. GALVEZ FLORES

RESUMEN

En la reacción del 2,2-dimetoxipropano con los nitratos de níquel (II) y cinc hexahidratados se forman los correspondientes nitratos hexametánolicos; en el caso del nitrato de hierro (III) se obtiene nitrato dimetóxido de hierro (III). Se estudian los productos obtenidos por espectrofotometría de absorción en el infrarrojo y por análisis térmico.

INTRODUCCION

En este trabajo se describen los resultados obtenidos al tratar los nitratos hidratados de níquel (II) cinc y hierro (III) con 2,2-dimetoxipropano, agente de deshidratación de uso bastante general (1, 2, 3, 4).

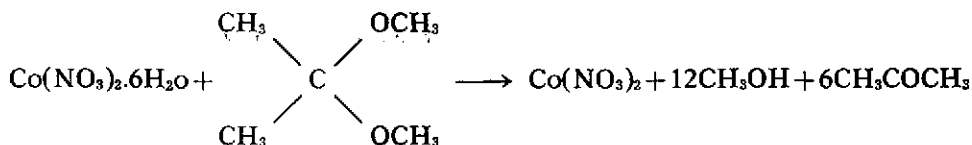
Los antecedentes inmediatos de este trabajo se encuentran en los de G. López (5) y J. Gálvez (6), que obtuvo nitrato de hexametanol cobalto (II), sólido, al tratar de deshidratar nitrato de cobalto (II) hexahidratado con 2,2-dimetoxipropano (acetal). Este resultado estaba en desacuerdo con los obtenidos por Lever (7) y Biagetti y Haendler (8),

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



que, al parecer en las mismas condiciones, sólo conseguían obtener disoluciones.

La conclusión a que llegamos a este respecto es que al tratar nitrato de cobalto (II) hexahidratado con un ligero exceso sobre la cantidad estequiométrica de 2,2-dimetoxipropano se obtiene una disolución, al ser soluble el producto de la reacción en las sustancias formadas a partir del agua de la sal y del 2,2-dimetoxipropano, esto es, en la reacción:



mientras que cuando se emplea una cantidad de 2,2-dimetoxipropano igual al doble, o más, de la teórica, se forma un precipitado, por no ser soluble el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (mas bien su compuesto con metanol) en las mezclas de dicho acetal con acetona y metanol.

En este trabajo se investiga la acción del 2,2-dimetoxipropano sobre los nitratos de cinc, níquel y hierro (III), con los resultados que después se indican, se caracterizan los productos de las distintas reacciones y se estudia su comportamiento térmico.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS Y REACTIVOS

Las curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico se han obtenido con un equipo marca Netzsch, modelo Sta 429, que permite realizar ambas determinaciones simultáneamente. La velocidad de calentamiento ha sido en todos los casos de 5°C/minuto y la atmósfera estática de aire. Como sustancia de referencia se ha empleado alúmina. Los crisoles utilizados son de platino y los termopares de platino/platino-rodio.

Los espectros de absorción en el infrarrojo se han obtenido con un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 457. Los espectros se han registrado sobre la muestra emulsionada en nujol y fluorolube; el empleo de este último viene justificado por el hecho de que el nujol absorbe, entre otras regiones, en la de 1400 cm^{-1} , zona en la que pueden

aparecer las bandas correspondientes al grupo nitrato. No ha resultado conveniente preparar la muestra formando una pastilla con bromuro potásico debido a la fuerte interacción que se produce entre los grupos bromuro y nitrato; interacción que tiene lugar incluso con las propias placas que constituyen la ventana, que han sido de cloruro sódico.

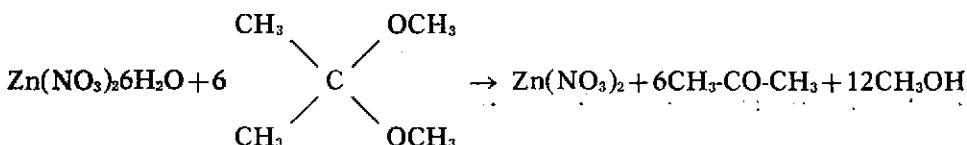
Los reactivos utilizados fueron todos marca Probus, R. A., excepto el 2,2-dimetoxipropano, que fue suministrado por Fluka.

SÍNTESIS Y ANÁLISIS

El procedimiento general de síntesis ha consistido en hacer reaccionar el correspondiente nitrato hidratado con 2,2-dimetoxipropano, agitando con un agitador magnético. El comportamiento de los distintos compuestos ha sido el siguiente:

a) Nitrato de cinc hexahidratado:

La reacción prevista



tarda en completarse unos quince minutos y, en todos los casos, conduce a disoluciones, con independencia de la proporción de acetal (2,2-dimetoxipropano). De dichas disoluciones cristaliza, a 0° C, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$.

b) Nitrato de hierro (III) noahidratado

Al hacer reaccionar este compuesto con cantidades de acetal iguales a la estequiométrica, doble y triple de ésta, de acuerdo con la reacción del apartado a), se obtienen, después de dos horas de agitación, disoluciones de color rojo intenso. Cuando la proporción de acetal es de cuatro o más veces la estequiométrica también se forman disoluciones, pero de éstas se separa poco a poco un precipitado de color verde claro cuya composición corresponde a $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2\text{NO}_3$.

c) Nitrato de níquel (II) hexahidratado

Al tratar esta sal con cantidades del orden del doble o superiores a la estequiométrica de acetal, para una reacción del tipo de la del apartado a), después de dos horas de agitación, se separa, de la disolución verde que se forma casi instantáneamente, un precipitado de color verde claro. Este precipitado, como en los casos anteriores, se filtró sobre embudo de placa, fue lavado con éter anhidro y secado con corriente de aire seco. El compuesto obtenido, de acuerdo con el análisis químico, es $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. Se llega al mismo resultado empleando el método seguido por Lever (7) y Biagetti y Haendler (8), para preparar disoluciones metanólicas de nitrato de níquel anhidro. De dichas disoluciones hemos obtenido $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ cristalizado.

Las determinaciones analíticas se realizaron como sigue: C, H y N, mediante un analizador elemental marca Perkin-Elmer, modelo 240; cinc, por edtametría; níquel, edtamétrica y gravimétricamente (con dimetilglioxima); hierro, gravimétricamente y por volumetría redox con dicromato potásico. La presencia de metanol se detectó cualitativamente siguiendo el método de Buscarons (9).

He aquí los resultados analíticos:

Calculado para la especie $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$: Zn, 17,14; N, 7,34; C, 18,87; H, 6,29; pérdida por calcinación, 78,67.

Hallado: Zn, 17,10; N, 7,44; C, 18,59; H, 6,18; pérdida por calcinación, 78,72.

Calculado por la especie $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$: Ni, 15,64; N, 7,47; C, 19,21; H, 6,40; pérdida por calcinación, 80,06.

Hallado: Ni, 15,45; N, 7,41; C, 18,96; H, 6,37; pérdida por calcinación, 79,94.

Calculado para la especie $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{NO}_3)$: Fe, 31,06; N, 7,78; C, 13,35; H, 3,34.

Hallado: Fe, 30,93; N, 7,67; C, 13,47; H, 3,48.

RESULTADOS Y DISCUSION

Presentamos en primer lugar los resultados del estudio térmico. El termograma número 1 (figura 1) corresponden a una muestra de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. Este compuesto es muy inestable y cuando se inicia el registro está ya parcialmente descompuesto: a 50° C se produce la

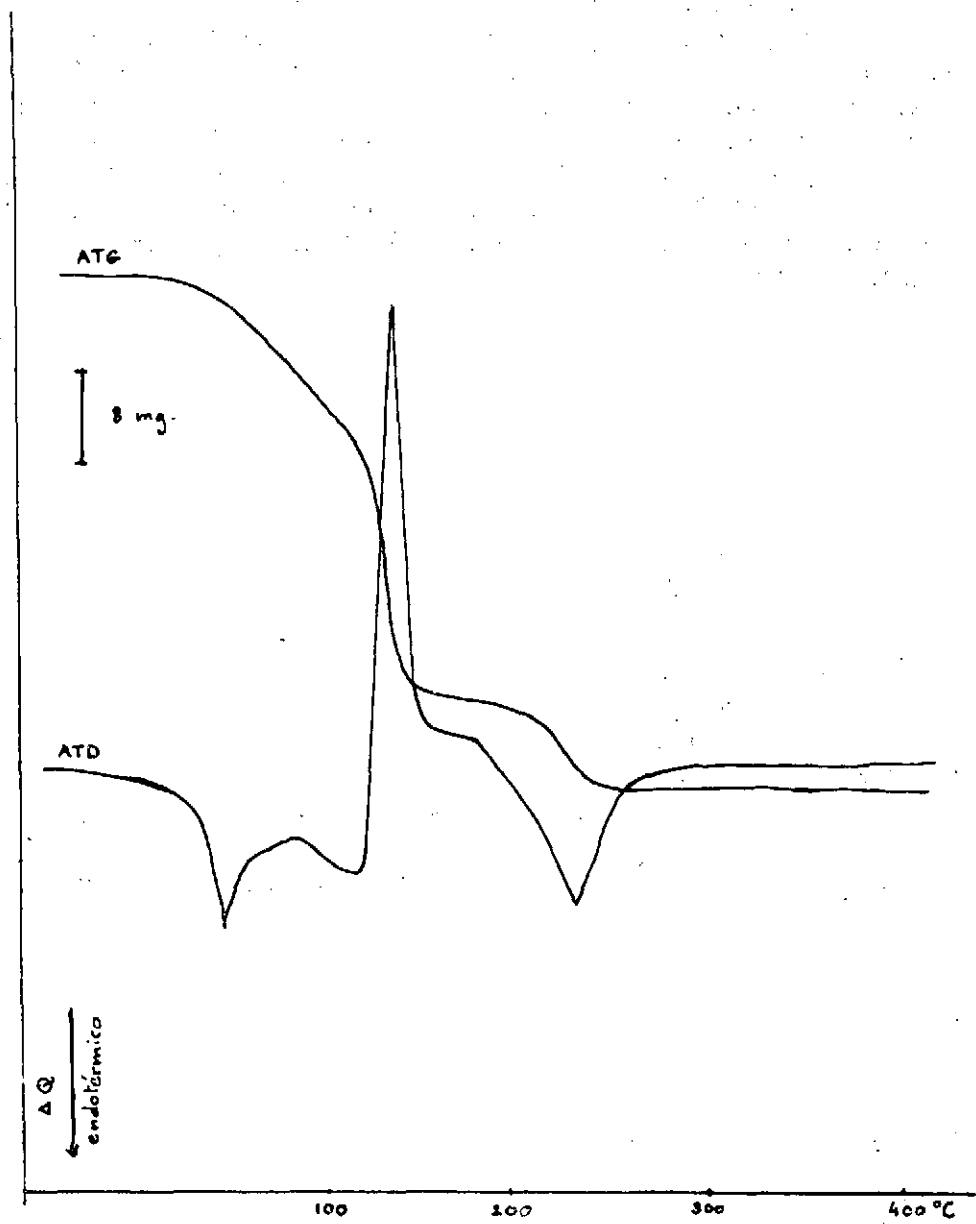


FIGURA 1

fusión, como se aprecia por el pico endotérmico que aparece a dicha temperatura y como comprobamos, experimentalmente, realizando el ensayo en un baño de aceite. La fusión va acompañada de la eliminación continua de metanol. A 135° C se produce la descomposición exotérmica característica de los nitratos en presencia de ligandos reductores (10, 11), formándose, a 154° C, un compuesto de fórmula $ZnO \cdot Zn(NO_3)_2$, que a partir de 175° C se descompone endotérmicamente para dar, finalmente, al óxido de cinc, especie estable hasta la temperatura máxima registrada, 710° C.

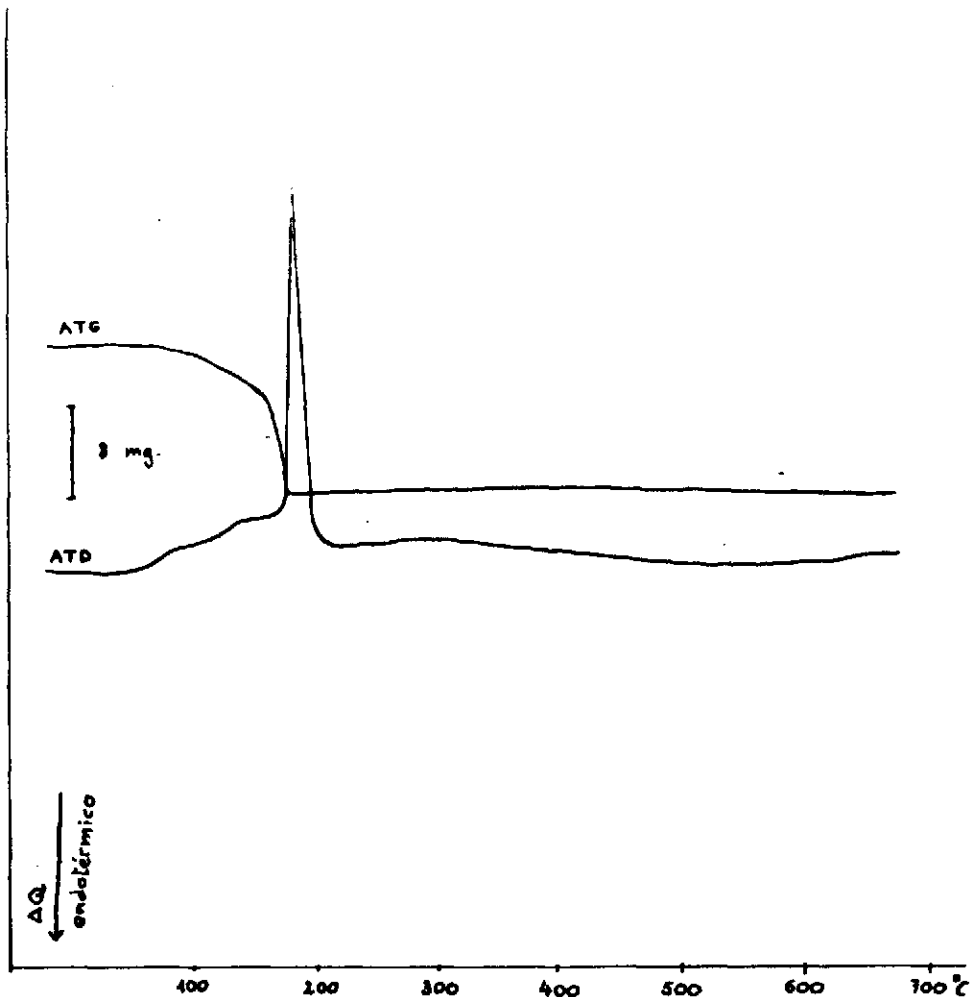


FIGURA 2

El termograma número 2 (figura 2) se refiere a una muestra de $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2\text{NO}_3$. El compuesto es prácticamente estable hasta la temperatura de unos 70°C . En el intervalo $70\text{-}180^\circ\text{C}$ se produce la descomposición lenta de la sustancia, en una sola etapa. A esta última temperatura el residuo se descompone explosivamente, con liberación de vapores rojizos, quedando un residuo negro. El proceso es fuertemente exotérmico, presentando la curva ATD el máximo a 183°C . A partir de esta temperatura, el óxido de hierro, Fe_2O_3 , permanece estable, hasta 453°C , en que se inicia una pérdida de peso ligerísima, para dar lugar al óxido ferroso férrico, Fe_3O_4 , que es la especie estable alta temperatura.

Por último, el termograma número 3 (figura 3) corresponde a una muestra de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. Este compuesto, como el de cinc, es poco estable, pues comienza la pérdida de metanol a temperatura ambiente. El proceso levemente endotérmico, centrado en 70°C , corresponde a la fusión del compuesto. La eliminación del resto del metanol se produce de forma gradual en el intervalo de temperaturas $70\text{-}15^\circ\text{C}$, como puede apreciarse en el termograma. A dicha temperatura tiene lugar, simultáneamente, la liberación del resto del metanol y la descomposición parcial del nitrato, para dar lugar a un nitrato básico, de fórmula aproximada $\text{NiONi}(\text{NO}_3)_2$ y color verde claro. Las curvas ATG y ATD muestran que el proceso se origina de forma instantánea. La transformación más exotérmica, debida a la reacción redox entre el grupo nitrato y el metanol (máximo de la curva ATD a 178°C) y la máxima velocidad de pérdida de peso, se producen a 180°C . El nitrato básico es estable hasta 208°C , temperatura a la que se descompone, liberando óxidos de nitrógeno para dar el óxido de níquel, NiO . Este último proceso es moderadamente endotérmico y está centrado a 277°C , y la máxima velocidad de pérdida de peso se obtiene a 281°C . El óxido de níquel permanece estable hasta 578°C , temperatura final del termograma.

El comportamiento térmico, pues, es el que era de esperar de la poca estabilidad apreciada en estos compuestos y de la presencia de ligandos reductores en compuestos con el grupo nitrato, como ya se ha señalado.

En cuanto al estudio por espectrofotometría de absorción en el infrarrojo, el espectro en nujol del nitrato de cinc hexametanolico (figura 4) pone de manifiesto la existencia del ligando metanol. Así, en la región $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aparece la banda ancha correspondiente a la vibración de valencia OH, que no puede ser debida al agua, ya que no

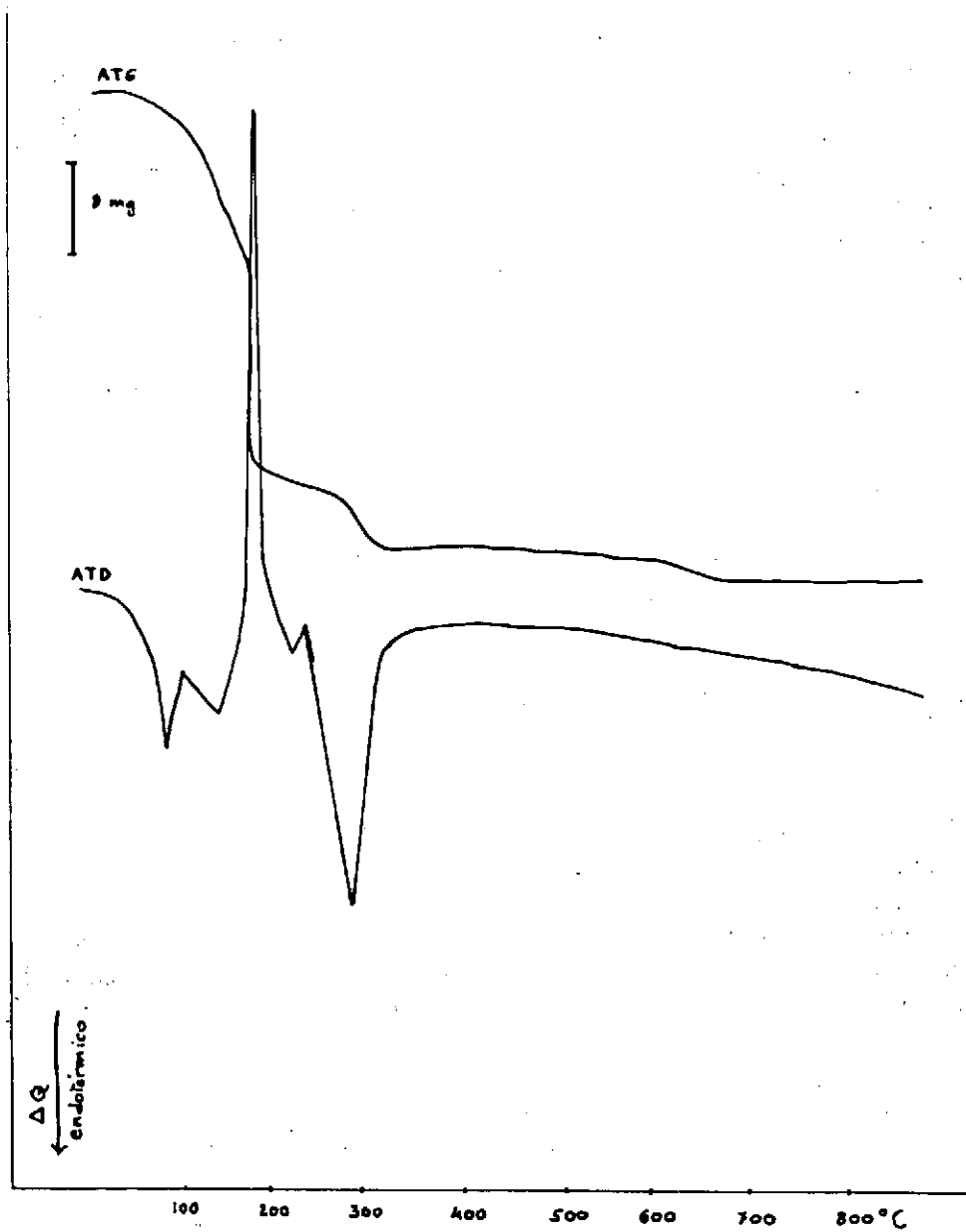


FIGURA 3

se observa ninguna banda cerca de los 1630 cm^{-1} . Además, en este caso, la banda aparece centrada a $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, mientras que en el hexahidrato se encuentra desdoblada (3520 y 3450 cm^{-1}). La banda a 1015 cm^{-1} se debe a la vibración de valencia C-O del metanol, y constituye otra prueba más de la presencia de dicho ligando en el compuesto. Próxima a 1100 cm^{-1} se observa la banda de la vibración de torsión del grupo metilo, pero tiene poco valor identificativo por encontrarse mal definida.

También se encuentran en el espectro en nujol las bandas de absorción del ion nitrato. A 640 cm^{-1} la vibración de deformación fuera del plano, ν_2 , y a 1355 cm^{-1} la vibración de valencia NO_2 ν_3 , aunque esta última está casi completamente solapada con la banda que el nujol produce en esta región del espectro.

En el espectro en fluorolube (figura 5) se observan las vibraciones de valencia asimétrica y simétrica del grupo metilo del metanol, a 2950 y 2850 cm^{-1} . Asimismo, a 1355 cm^{-1} aparece la banda de vibración NO_2 ν_3 , y a 1790 cm^{-1} la de combinación $\nu_1 + \nu_2$.

Por consiguiente, el metanol se encuentra perfectamente caracterizado en el espectro y, por el número y posición de las bandas que origina el grupo NO_3 , llegamos a la conclusión de que dicho grupo se encuentra como ion NO_3^- (12). De acuerdo con esto, el compuesto se debe formular $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{NO}_3)_2$.

En el caso del nitrato dimetóxido de hierro (III) ha sido conveniente, para fines comparativos, registrar también el espectro del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (figura 6). Del estudio de dicho espectro se deduce que se trata de un nitrato iónico, pues solamente se observan las bandas características del ion NO_3^- : en la región $1400\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ la banda de vibración NO_2 (ν_3) y a 840 cm^{-1} la de deformación fuera del plano. La banda a 1750 cm^{-1} es la de combinación $\nu_1 + \nu_2$. Por otra parte, en la región $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aparece la banda de la vibración de valencia OH y a 1620 cm^{-1} la de deformación HOH, ambas del agua.

El espectro en nujol del compuesto $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2\text{NO}_3$ (figura 7) muestra que, en lo que se refiere al grupo nitrato, ha habido una variación estructural importante en comparación con el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Así, la vibración ν_1 del ión NO_3^- que no es activo en el infrarrojo, se ha convertido en ν_2 del grupo nitrato enlazado covalentemente al ión Fe^{+3} , lo que se pone de manifiesto por la banda que aparece a 1010 cm^{-1} . La vibración ν_2 del ión NO_3^- que debería haber aparecido a 840 cm^{-1} , se observa a 805 cm^{-1} , pues también se ha convertido en la vibración ν_6 de un ni-

trato covalente. También se observa a 770 cm^{-1} una banda de absorción que identificamos como correspondiente a la vibración ν_3 de los nitratos covalentes. Sin embargo, la prueba más concluyente de la presencia del grupo nitrato covalente está en la banda ν_3 del ión NO_3^- libre, que no aparece en el espectro en la región $1400\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$, por haberse desdoblado en dos bandas a 1550 y 1250 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones ν_4 y ν_1 , respectivamente, de los nitratos covalentes.

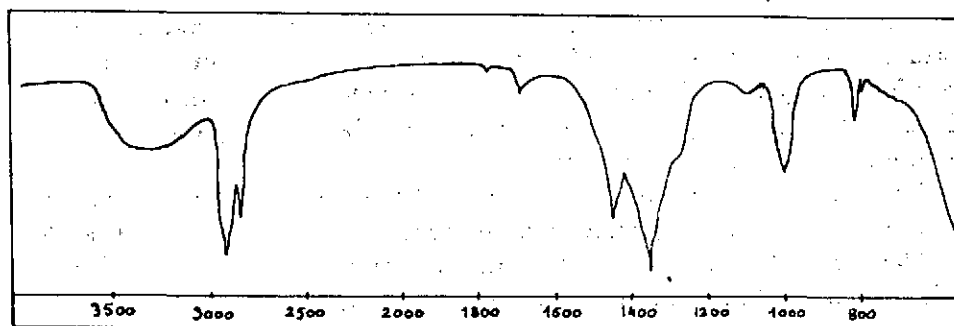


Fig. 4

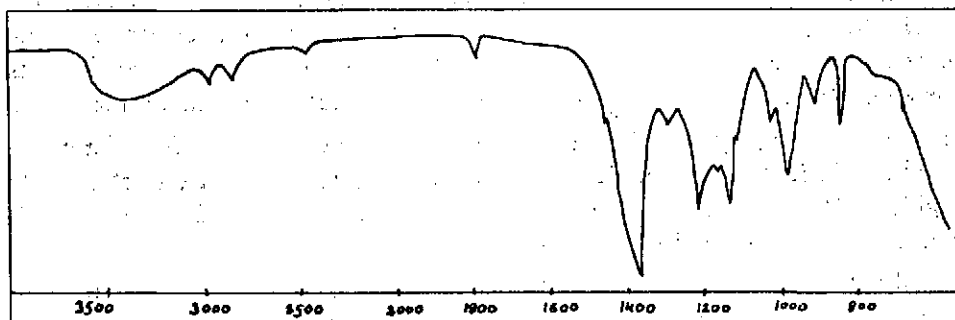


Fig. 5

Por lo anterior, es evidente que en el $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2\text{NO}_3$ el grupo nitrato se encuentra enlazado covalentemente y no como ión NO_3^- libre. Queda ahora por decidir si dicho grupo está en el compuesto como ligando

monodentado o bidentado. Desde luego, resulta difícil distinguir, mediante el infrarrojo, un nitrato monodentado de un bidentado (13). Sin embargo, en los espectros de ambos tipos existen algunas diferencias que, aunque no permiten diferenciarlos de forma concluyente e inequívoca, sí que sirven para inclinarnos por uno u otro tipo de enlace. Si el grupo nitrato está fuertemente enlazado como ligando monodentado, la vibración ν_2 se desplaza hacia el valor límite de los 850 cm^{-1} , mientras que la frecuencia de la vibración ν_4 aumenta desplazándose hacia la región $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Por otra parte, si el nitrato se encuentra fuertemente enlazado como ligando bidentado, la vibración ν_2 debería originar también una banda en la región $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. El problema que se presenta consiste en decidir si la banda a $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ pertenece a la vibración ν_4 de un nitrato monodentado o a la vibración ν_2 de un nitrato bidentado. Sin embargo, en el espectro del $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2\text{NO}_3$ creemos no existe duda en la asignación de dicha banda, pues al aparecer una banda a 1550 cm^{-1} y otra a 1605 cm^{-1} , la primera debe corresponder a la vibración ν_4 y la segunda a la vibración ν_2 . Por lo tanto, debemos llegar a la conclusión de que el grupo nitrato se encuentra como ligando bidentado. Esto queda corroborado por el hecho de que la banda correspondiente a la vibración ν_2 no se ha desplazado hacia el límite inferior de los 850 cm^{-1} , como debería ser si se tratase de un nitrato monodentado, sino que aparece a 1010 cm^{-1} ; es decir, no existe una correlación entre el no desplazamiento de ν_2 y la aparición de una banda a 1605 cm^{-1} (también debida a ν_2). La diferencia entre las bandas asignadas a las vibraciones ν_4 y ν_1 , que es de 300 cm^{-1} , sería otra prueba de que el nitrato actúa como bidentado.

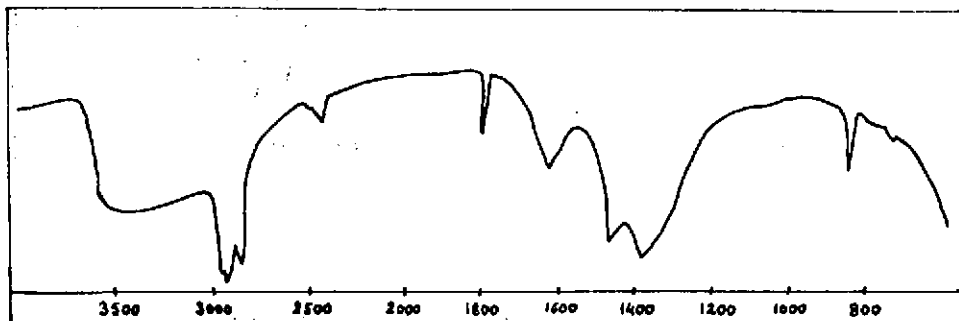


Fig. 6

También el grupo OCH_3 se puede identificar en el espectro en nujol, pues la deformación de la banda a 1010 cm^{-1} , presentando un hombro

a 1020 cm^{-1} , la debemos atribuir a la vibración de valencia C-O. Sin embargo, en este caso resulta más útil el espectro en fluorolube (figura 8), pues en él se pueden observar las vibraciones de valencia C-H a 2930 y 2860 cm^{-1} , así como las vibraciones de deformación C-H a 1460 y 1375 cm^{-1} .

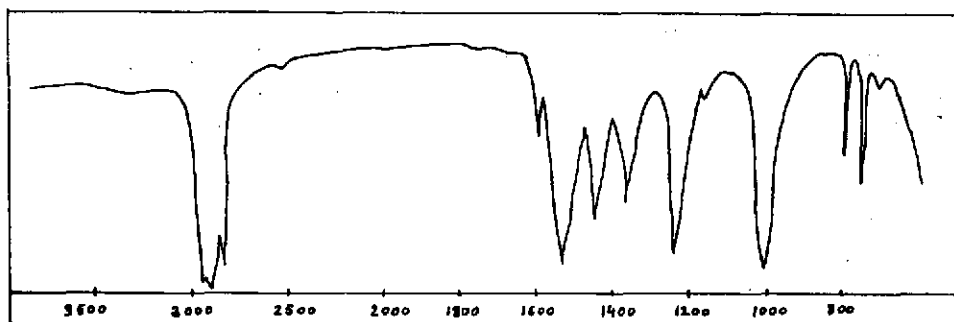


Fig. 7

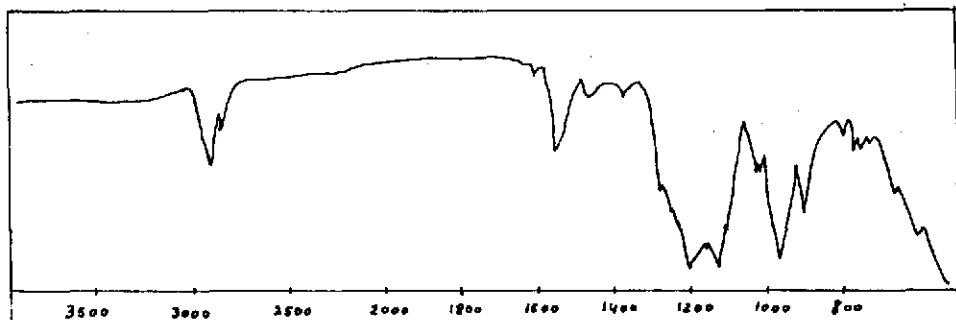


Fig. 8

Aunque la coordinación más frecuente del hierro (III) es la octaédrica (63), también existen algunos compuestos tetraédricos, por lo que nos inclinamos a atribuir la fórmula $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2\text{NO}_3$ en que el grupo nitrato actúe como bidentado. Sin embargo, como los grupos metóxido actúan preferentemente como puentes (64), dando lugar a estructuras

polímeras, resulta quizás aventurado sugerir esta estructura sin disponer de otro tipo de datos experimentales.

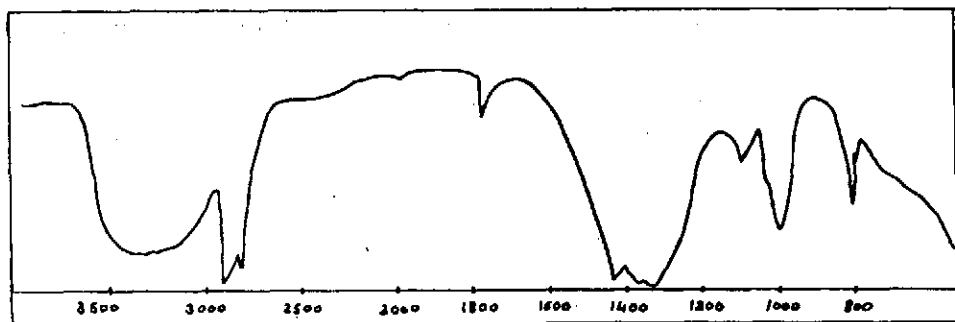


Fig. 9

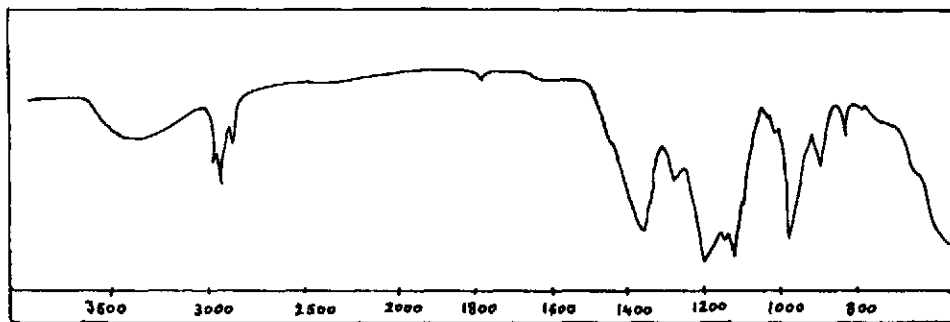


Fig. 10

El espectro en nujol del nitrato de níquel hexametánolico (figura 9) pone de manifiesto la presencia del ligando metanol. Así, en la región $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ se observa la banda de la vibración de valencia OH, que solamente puede ser debida al metanol, ya que en las proximidades de los 1630 cm^{-1} no aparece la banda de la vibración de deformación HOH

del agua. Además, a 1120 y 1015 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones de torsión del $-\text{CH}_3$ y de valencia C-O, respectivamente. Las restantes bandas del metanol se encuentran enmascaradas por las que origina el nujol.

El grupo nitrato se encuentra como ión NO_3^- libre, pues las únicas bandas que se observan en el espectro aparecen a 845 cm^{-1} (vibración ν_2 de deformación fuera del plano) y en la región 1400-1300 cm^{-1} (vibración ν_3 , simétrica y asimétrica), aunque esta última no está bien definida por encontrarse solapada con una de las bandas del nujol. Sin embargo, en el espectro en fluorolube (figura 10) aparece muy bien definida la banda de vibración ν_3 del ión NO_3^- , a 1360 cm^{-1} , así como las bandas de las vibraciones de valencia C-H a 2950, 2920, 2870 y 2850 cm^{-1} , que identifican de forma definitiva el ligando metanol. Por consiguiente, se trata de un nitrato iónico al que asignamos la fórmula $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{NO}_3)_2$.

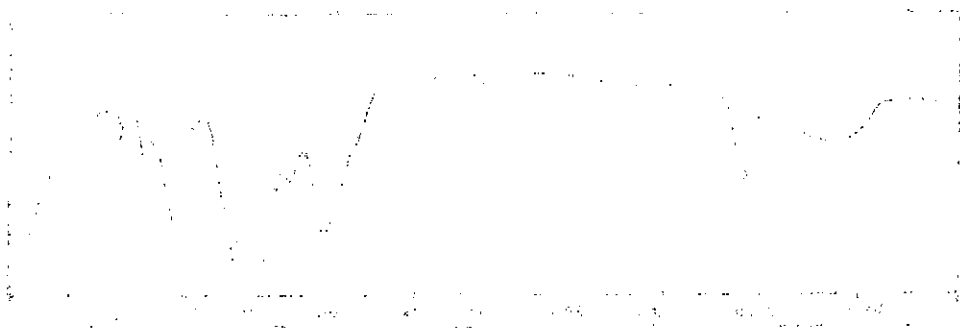


Fig. 10

El espectro de infrarrojo del nitrato de níquel hexahidratado muestra una banda de absorción en 1360 cm^{-1} , que corresponde a la vibración ν_3 del ión NO_3^- . Además, se observan bandas de absorción en 2950, 2920, 2870 y 2850 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de valencia C-H del metanol. Estas bandas están bien definidas en el espectro en fluorolube, lo que confirma la presencia del ligando metanol en el complejo.

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. ERLEY, D. S., *Anal. Chem.*, 29, 1564 (1957).
5. LÓPEZ, G., Tesis Doctoral, Universidad de Murcia (1971).
6. GÁLVEZ, J., Tesis Doctoral, Universidad de Murcia (1971).
7. LEVER, A. B. P., *Inorg. Chem.*, 4, 1042 (1965).
8. BIAGETTI, R. V., and HAENDLER, H., *Inorg. Chem.*, 5, 383 (1966).
9. BUSCARONS, F., y PARAIRA, M., *Química e Industria*, vol. 16, núm. 3, pág. 15, marzo (1970).
10. TOMLINSON, W. R.; OTTOSON, G., and AUDRIETH, L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 375 (1949).
11. WENDLANDT, W. W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 545 (1963).
12. HERKBERG, G., *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, New Jersey (1945).
13. NAKAMOTO, K., y MCCARTHY, P. J., *Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds*, pág. 265, Wiley-Interscience, New York (1968).

1. Introducción
2. Objetivos
3. Metodología
4. Resultados
5. Conclusiones
6. Bibliografía

4. Resultados

Los resultados obtenidos en esta investigación demuestran que el uso de la tecnología en el aula mejora el rendimiento académico de los estudiantes. Se observó un aumento significativo en las calificaciones de los grupos que utilizaron herramientas digitales en comparación con los grupos tradicionales. Además, se notó un mayor nivel de participación y motivación en los estudiantes que usaron estas herramientas. Los datos indican que la implementación de plataformas de aprendizaje en línea y aplicaciones educativas contribuye a un aprendizaje más activo y significativo. Estos hallazgos respaldan la hipótesis de que la tecnología puede ser un recurso valioso para mejorar la calidad de la educación. Los resultados también sugieren que la formación docente en el uso de tecnología es esencial para aprovechar al máximo estas herramientas en el aula.

