

PRÁCTICA 6

PREPARACIÓN DE COMPLEJOS DE COBALTO (III)

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La práctica que nos ocupa encuentra su base teórica en los conocimientos aportados por Werner, quien estableció los mecanismos de formación de los complejos de coordinación. Los métodos químicos utilizados por Werner poseen un gran interés como medio para conocer reacciones de compuestos de coordinación y su constitución ; concretamente sus experimentos se centraron en el estudio de cobaltaminas (cloruro de cobalto con moléculas de amoníaco).

La mayoría de los iones metálicos pueden formar complejos de coordinación o compuestos con moléculas o aniones dispuestos a su alrededor. Tales moléculas y aniones se denominan ligandos. Para actuar como ligando, una especie debe donar un par electrónico no enlazante al ion metálico para formar un enlace metal-ligando. Tanto los ligandos neutros como los aniónicos, deben contener al menos un átomo donador que comparta un par electrónico con el ion metálico central.

Los ligandos que poseen sólo un átomo donador, o que únicamente dona uno de los posibles pares electrónicos al ion metálico, se denominan ligandos monodentados. El número de coordinación de un complejo es el número total de ligandos que rodean al ion central y depende principalmente del tamaño del ion metálico y de los ligandos.

Una de las características más importantes de la química de los compuestos de coordinación es la existencia de isomería. Los tipos más importantes son :

De ionización. Se basa en el hecho de que algunos aniones bivalentes pueden actuar como ligandos monodentados.

De solvatación. En el cristal de un compuesto de coordinación, obtenido de su disolución, las moléculas del disolvente pueden encontrarse como ligando o como solvato ; si el solvato es agua, se tiene isomería de hidratación.

Otra característica destacada de estos compuestos es la geometría. Ésta es dependiente de la posición relativa de los ligandos en torno al átomo central, y está relacionada por tanto con la estereoquímica de estos compuestos. Por ello la investigación de los isómeros geométricos, llevó a Werner al conocimiento de la estereoquímica de los compuestos de coordinación.

Los resultados obtenidos por Werner sobre estereoquímica de compuestos de coordinación, fueron confirmados posteriormente por los métodos de investigación directa de la estructura de las moléculas y de los cristales, especialmente la difracción de rayos X. Los métodos físicos ponen de manifiesto que la configuración en complejos de número de coordinación 6 es octaédrica. Si los seis ligandos son iguales, como en el caso del ion hexamino cobalto, el octaedro es regular. Una consecuencia de la configuración octaédrica es que las seis posiciones de coordinación son equivalentes. Por esta razón, no existen isómeros en derivados monosustituídos.

Hay figuras geométricas que dan lugar a tres isómeros bisustituídos (orto, meta, para) mientras que la configuración octaédrica sólo a dos : cis, cuando los átomos sustituyentes están en vértices contiguos ; trans, cuando se encuentran en vértices opuestos.

En cuanto al cobalto, se trata de un metal duro, poco reactivo, ferromagnético y que se vuelve pasivo por la acción de agentes oxidantes fuertes. En sus compuestos el cobalto muestra principalmente los estados de oxidación +2 y +3. Los complejos de cobalto (III) son extremadamente numerosos. El Co^{3+} muestra una especial afinidad por los donadores de nitrógeno y la mayoría de sus complejos contienen amoníaco, aminas como la etilendiamina, grupos nitro o grupos SCN con enlaces de nitrógeno, así como los iones halogenuro y moléculas de agua. En general, estos compuestos se sintetizan en varias etapas, comenzando con una en la que el ion acuoso Co^{2+} se oxida en solución, típicamente por medio de oxígeno molecular o peróxido de hidrógeno, y a menudo un catalizador tensoactivo como el carbón activado, en presencia de los ligantes. Y es que como los complejos de Co^{2+} son lábiles a la sustitución, mientras que la mayoría de los complejos de Co^{3+} son inertes a la misma, un método general de obtención de los segundos es por oxidación del complejo apropiado de Co^{2+} .

En ocasiones, la identidad del producto depende del control cuidadoso de las condiciones experimentales o del uso de un catalizador. Por ejemplo, la oxidación atmosférica del CoCl_2 acuoso en presencia de amoníaco y cloruro amónico, da $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, pero si se añade carbón se obtiene $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Se tiene por tanto que las sales cobaltosas, en disolución acuosa y en presencia de amoníaco y de cloruro amónico, se oxidan fácilmente por el oxígeno del aire, pasando el cobalto (II) a cobalto (III). De esta disolución pueden aislarse por cristalización, diferentes sales dependiendo de las condiciones :

SAL LUTEO _! $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

SAL PÚRPURA _! $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

SAL ROSA _! $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$

Los nombres indicados hacen alusión al color de la sal y al lado figuran las fórmulas de constitución establecidas por Werner. De esta manera, la sal luteo es cloruro de hexamino cobalto (III), la sal púrpura es cloruro de cloro pentamino cobalto (III) y la sal rosa es cloruro de aquo-pentamino cobalto (III).

Por último, es necesario destacar que la mayoría de los agentes formadores de complejos de interés son ligandos que provienen de sales de ácidos débiles, es decir, son bases de Brönsted y por tanto les afecta el valor del pH de la disolución. Este es el caso de los ligandos NH_3 (como en nuestro caso), CN^- y AEDT.

La concentración efectiva de ligando en la disolución, que viene determinada por el pH, afectará a la disolución del complejo. En general, a valores de pH alto la disociación del complejo es menor, pues a esos valores de pH predomina el ligando libre.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Material empleado

- 3 erlenmeyer de 100, 250 y 500 ml de capacidad respectivamente, donde se efectúan los tres preparados
- 1 bomba de vacío, 1 kitasatos y 1 placa filtrante para efectuar el filtrado de los distintos precipitados
- 3 tubos de ensayo para las pruebas analíticas finales
- 3 vidrios de reloj para pesar las distintas sustancias
- 1 placa agitadora y 1 barra magnética para agitar las disoluciones
- 1 vaso de precipitados de 250 ml para preparar disoluciones a parte
- 2 pipetas, una de 1 ml. y otra de 10, y una probeta de 100 ml. para medir los volúmenes de los distintos compuestos líquidos que intervienen
- 1 embudo para verter en los erlenmeyer dichos líquidos

A) Preparación de cloruro de hexamino cobalto (III)

Para la preparación de este primer compuesto se echan 5 gr. de carbonato de cobalto (con un 50% de cobalto) en un erlenmeyer de 250 ml., que se coloca en una placa agitadora con una barra magnética en su interior. Se pone en funcionamiento la placa agitadora mientras se adiciona ácido clorhídrico concentrado gota a gota hasta la total disolución del sólido.

Con la placa agitadora siempre encendida se añaden 6.65 gr. de cloruro amónico y 8.5 ml. de agua destilada. Una vez se han disuelto casi por completo las sales se adicionan 20 ml. aproximadamente de amoniaco, hasta que persista el olor a amoniaco en la disolución.

A continuación se añaden a la disolución 10 ml. de agua oxigenada al 30% (v/v) y se continua agitando durante 5 minutos. Se vierten 10 ml. más de amoniaco mientras se agita y se lleva la disolución al frigorífico. Se deja allí durante media hora con el fin de que se enfríe y así precipite la sal que se quiere obtener.

Transcurrido dicho tiempo se saca la disolución del frigorífico, se filtra al vacío utilizando una bomba de vacío (kitasatos y placa filtrante), y se lava con 5 ml. de acetona cuando se halla terminado la filtración. Se vacía el sólido obtenido en un vidrio de reloj, se pesa y se deja secar a temperatura ambiente hasta la semana siguiente.

B) Preparación de cloruro de cloro pentamino cobalto (III)

Para la preparación de este segundo compuesto se toman 5 g. de carbonato de cobalto que se echan en un erlenmeyer de 500 ml., junto con la barra magnética. Con la placa agitadora en funcionamiento, se va añadiendo ácido clorhídrico gota a gota hasta la total disolución del sólido, igual que en la preparación anterior.

Manteniendo la agitación, se añaden 12.5 g. de carbonato amónico junto a 45 ml. de amoniaco concentrado y 65 ml. de agua destilada. A continuación se adicionan 10 ml. de agua oxigenada al 30% (v/v) y se sigue agitando la disolución durante 5 minutos. Después se añaden 37.5 g. de cloruro amónico y se calienta al baño maría durante treinta minutos.

Después de la media hora de calentamiento se añade ácido clorhídrico hasta que finalice la emanación de CO₂ y entonces se echa amoniaco para lograr un pH básico. Se calienta al baño maría durante otra media hora, se añaden 75 ml. de ácido clorhídrico concentrado y se calienta durante media hora más. Se deja enfriar a temperatura ambiente hasta que se forme un precipitado, que se filtra al vacío y se lava con agua fría y acetona. Se seca por succión mediante la bomba de vacío y se pesa en un vidrio de reloj.

C) Preparación de oxalato aquo-pentamino cobalto (III) tetrahidratado

Para la síntesis del tercer compuesto, se toman 2 g. del producto obtenido en el proceso anterior y se introducen en un erlenmeyer de 250 ml. junto con 15 ml. de agua destilada y 5 ml. de amoniaco al 20% (v/v). Se calienta al baño maría con agitación constante hasta la total disolución del sólido.

A continuación se filtra con un filtro de pliegues, se echa el producto filtrado en un erlenmeyer de 100 ml. y se añade lentamente ácido oxálico hasta comprobar con un papel de tornasol que su pH es ácido.

En ese momento se agregan 0.5 g. de oxalato amónico y se agita calentando ligeramente, hasta la completa disolución del sólido.

Después se añaden 15 ml. de alcohol etílico con lo que se forma un precipitado. Éste se filtra al vacío, se lava con alcohol etílico y se pesa el producto obtenido.

¡IMPORTANTE! Cada vez que se utiliza la placa filtrante, se debe limpiar después con ácido sulfúrico (filtrando el mismo con la bomba de vacío) y aclarar con abundante cantidad de agua desionizada. De esta forma, en teoría se evita que los poros puedan quedar obturados por alguna partícula.

D) Pruebas analíticas.

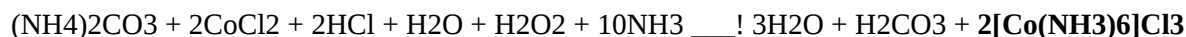
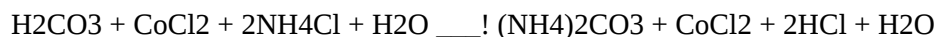
El objetivo de esta última parte es determinar el color y la solubilidad de cada uno de los precipitados anteriores.

Para ello se procede de igual forma con los tres precipitados, tomando tres tubos de ensayo en los cuales se ponen pequeñas cantidades de los tres complejos de cobalto respectivamente y 5 ml. de agua desionizada. Los tubos se calientan al baño maría hasta que hierva su contenido, anotándose las características observadas.

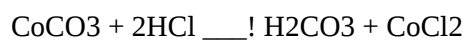
CUESTIONES

1.- Escribir las reacciones que tienen lugar en las preparaciones realizadas.

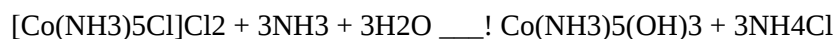
- Preparación de cloruro de hexamino cobalto (III) :



- Preparación de cloruro de cloro pentamino cobalto (III) :



- Preparación de oxalato de aquo-pentamino cobalto (III) tetrahidratado :



2.- Calcular el rendimiento porcentual para cada una de las preparaciones.

Suponiendo siempre que el compuesto con cobalto es el reactivo limitante, a lo largo de las diferentes reacciones, se puede calcular fácilmente el rendimiento en las tres preparaciones realizadas, ya que se conocen tanto la cantidad inicial de compuesto con cobalto empleado (la que figura en el guión y que en nuestro caso coincide con la cantidad real utilizada), como la cantidad de complejo obtenido, que ha sido pesada al finalizar cada preparación.

- Rendimiento en la preparación de cloruro de hexamino cobalto (III) :

Estudiando las reacciones correspondientes en el ejercicio anterior, se observa que por cada mol inicial de carbonato de cobalto, en teoría debe formarse un mol de cloruro de hexamino cobalto (III). Por tanto, si la cantidad inicial de carbonato de cobalto es de 5 g., se tiene que :

– Cantidad inicial de CoCO_3 :

$$n^\circ \text{ moles} = m / P_m = 5 / 118.93 = 0.042 \text{ moles}$$

– Cantidad final teórica de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$:

$$m = n^\circ \text{ moles} \cdot P_m = 0.042 \cdot 267.28 = 11.23 \text{ g.}$$

El rendimiento porcentual viene dado por el cociente de la cantidad real obtenida (en nuestro caso 4.43 g.) entre la cantidad teórica, multiplicado por 100 :

$$R = (4.43 / 11.23) \cdot 100 = \underline{\underline{39.45 \%}}$$

- Rendimiento en la preparación de cloruro de cloro pentamino cobalto (III) :

Igual que en el caso anterior, se observa que por cada mol inicial de carbonato de cobalto, debe formarse un mol de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Por tanto, si la cantidad inicial de carbonato de cobalto es de 5 g., se tiene que :

– Cantidad inicial de CoCO_3 :

$$n^\circ \text{ moles} = m / P_m = 5 / 118.93 = 0.042 \text{ moles}$$

– Cantidad final teórica de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$:

$$m = n^\circ \text{ moles} \cdot P_m = 0.042 \cdot 250.28 = 10.51 \text{ g.}$$

El rendimiento con una cantidad real obtenida de 6.87 g. de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ es :

$$R = (6.87 / 10.51) \cdot 100 = \underline{\underline{65.37 \%}}$$

- Rendimiento en la preparación de oxalato de aquo-pentamino cobalto (III) :

Si observamos las reacciones correspondientes, se observa que por cada mol inicial de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, debe formarse un mol de oxalato. Por tanto, si la cantidad inicial de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ es de 2 g., se tiene que :

– Cantidad inicial de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$:

$$n^\circ \text{ moles} = m / P_m = 2 / 250.28 = 0.0080 \text{ moles}$$

– Cantidad final teórica de $(\text{COOH}-\text{COO})_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

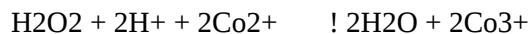
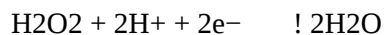
$$m = n^\circ \text{ moles} \cdot P_m = 0.0080 \cdot 500.93 = 4.01 \text{ g.}$$

El rendimiento con una cantidad real obtenida de 1.56 g. de oxalato es :

$$R = (1.56 / 4.01) \cdot 100 = \underline{38.90 \%}$$

3.- ¿Para qué se añade agua oxigenada en la primera y segunda preparación ? Ajustar la reacción en forma iónica que tiene lugar.

El objetivo de la adición de agua oxigenada en ambas preparaciones es el de oxidar el ion Co^{2+} a Co^{3+} . Este proceso viene descrito por la siguiente reacción, que se ajusta en medio básico debido a la presencia de amoníaco :



4.- Citar las propiedades directamente observables de las sustancias preparadas : color, solubilidad. ¿Qué sucede al hervir con agua cada uno de los tres complejos preparados ?

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$! El color del complejo preparado es violeta-marrón. Al calentarlo pasa a ser de un color marrón más oscuro, disolviéndose poco a poco, hasta que no se aprecia nada de precipitado en el fondo del tubo de ensayo.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$! Para la segunda sustancia preparada se aprecia un color rosa intenso, que al calentarlo pasa a ser de un color morado fuerte. En el proceso de calentamiento no llega a disolverse por completo.

$(\text{COOH}-\text{COO})_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$! En cuanto al último compuesto, éste es de color anaranjado, de manera que cuando se somete a calentamiento se torna a un color granate intenso. Se puede apreciar que el compuesto no se disuelve en un período de tiempo razonable.

5.- La solubilidad del cloruro de hexamino cobalto (III) en agua es de 7 g. en 100 ml. de disolución a 20 °C. Calcular el producto de solubilidad y la solubilidad en ácido clorhídrico 2 M.

Si la solubilidad es el número de moles por litro de disolución, como el número de moles es la masa entre el peso molecular de la sustancia ($n^\circ \text{ moles} = m / P_m$), se tiene que :