

**Síntesis de los complejos carbonatos de hexamino cobalto (III)
[Co(NH₃)₆]₂ (CO₃)₃ y carbonatos de hidroxilo
pentamino cobalto (III) [Co(NH₃)₅OH] CO₃**

J. A. CASTILLO Y J. GUTIÉRREZ

Dpto. de Química Inorgánica, Centro Nacional de Investigaciones Científicas y Desarrollo Agropecuario del País, La Habana, Cuba

Recibido: 24 de Mayo de 1975

ABSTRACT. The theme of this work was suggested by the convenience of obtaining these compounds as the starting point for further researches about comaltammino complexes in the chemical form in which this element is found in the 'carbonate-ammonia liquors' of the nickel processing plant "René Ramos Latour", Nicaro, Oriente province. The chlorides of hexaammino cobalt III and aquopentaammino cobalt III were reacted with silver carbonate obtaining by substitution reactions, the carbonates of those complexes. Spectrophotometric methods were used to check that the cations remained unaltered in this process. A numerical analysis was carried out taking into account the characteristics of consecutive equilibrium processes, which are mainly governed by the Kps, having found results that are in agreement with experimental data.

RESUMEN. La idea de este trabajo surge por la conveniencia de contar con estos compuestos como punto de partida en las investigaciones posteriores a desarrollar sobre los complejos amminados de cobalto en la forma en que fundamentalmente se encuentra dicho elemento, en los licores "carbonato-amoniacal" procedentes de la planta procesadora de níquel "René Ramos Latour", Nicaro, Oriente. Se parte de los respectivos cloruros de hexamino cobalto III y de acuopentamino cobalto III, haciéndoles reaccionar con carbonato de plata, obteniéndose mediante reacciones de sustitución los carbonatos de dichos complejos, comprobándose por espectrofotometría en los productos obtenidos que la parte del catión permanece inalterada. Teniendo en cuenta las características inherentes a un proceso de equilibrios concatenados, regidos sustancialmente por las Kps, hemos hecho un análisis numérico de la viabilidad del método, habiendo encontrado resultados que concuerdan satisfactoriamente con la parte experimental.

INTRODUCCION TEORICA

Ante todo hagamos un análisis teniendo en cuenta los Kps del AgCl y del Ag_2CO_3 de un sistema donde necesitamos sustituir el anión Cl^- disuelto por el anión CO_3^{2-} .

Las Kps son:

$$K_{ps(\text{AgCl})} 25^\circ\text{C} = 1,56 \times 10^{-10} = [\text{Cl}^-] [\text{Ag}^+]$$

$$K_{ps(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} 25^\circ\text{C} = 6,15 \times 10^{-12} = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{Ag}^+]^2$$

Si analizamos este sistema en el equilibrio veremos que la concentración del Ag^+ es única y debe satisfacer las dos condiciones dadas por los respectivos Kps. Esto es:

$$K_{ps(\text{AgCl})} = 1,56 \times 10^{-10} = [\text{Cl}^-] [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,56 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} \quad (1)$$

$$K_{ps(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} = 6,15 \times 10^{-12} = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{Ag}^+]^2$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{6,15 \times 10^{-12}}{[\text{CO}_3^{2-}]}} \quad (2)$$

Igualando (1) y (2) y resolviendo.

$$\frac{1,56 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} = \sqrt{\frac{6,15 \times 10^{-12}}{[\text{CO}_3^{2-}]}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Cl}^-]^2 \times 10^8$$

De lo que se desprende que la $[\text{CO}_3^{2-}]$ será en el equilibrio muy superior a la de la $[\text{Cl}^-]$, por lo que la reacción se verá favorecida termodinámicamente, cuestión ésta que nos hizo explorar estas síntesis utilizando el Ag_2CO_3 .

Nótese que a lo largo de estos razonamientos se encuentra implícita la suposición confirmada por la experiencia y avalada cuantitativamente por los efectos de la carga en la energía reticular, que el AgHCO_3 es mucho más soluble que el Ag_2CO_3 .

Además, la posibilidad de obtener estos compuestos por esta vía, aparece reflejada en la ref. 1, sin que vengan descritas técnicas al respecto.

Gravitan en contra de la rapidez para alcanzar el equilibrio las escasas solubilidades del Ag_2CO_3 y del AgCl , ya que al ir avanzando la reacción e ir precipitando el AgCl , éste lo hace sobre el Ag_2CO_3 y el paso a la disolución del ión CO_3^{2-} se dificulta.

MATERIALES Y METODOS

En estas síntesis se parte de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_3$ y Ag_2CO_3 todos obtenidos por nosotros; la medición de los espectros de absorción molecular de los complejos se registraron en un espectrofotómetro integral SP-800 de la Pye Unicam.

El $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_3$ se obtuvo modificando la técnica de Gibbs y Genth.

El $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ se obtuvo según la técnica que se reporta en la ref. 2. La modificación consistió en aumentar las concentraciones de los reaccionantes con el fin de disminuir la cantidad de H_2O en el sistema; la técnica modificada es la siguiente:

A una disolución fría de 30 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 380 ml de H_2O contenida en un vaso de precipitados de 1,5 l, se adicionaron, poco a poco y, con agitación manual 164 ml de NH_4OH ($d = 0,9 \text{ g/ml}$) y, a continuación, una disolución fría de 15 g de KMnO_4 en 400 ml de H_2O .

El vaso de precipitados se guarda en frío durante 24 horas, transcurridas las cuales, se filtra su contenido para eliminar el MnO_2 formado y el filtrado, recibido en un erlenmeyer, se enfría por debajo de 0°C , utilizando una mezcla frigorífica de NaCl /hielo. Una vez frío, se neutraliza añadiendo, poco a poco, HCl ($d = 1,9 \text{ g/ml}$) frío; la cantidad requerida es aproximadamente 100-110 ml.

La solución se debe mantener por debajo de 0°C y entonces se procede a añadir una mezcla de 3 volúmenes de HCl ($d=1,19\text{ g/ml}$) y un volumen de EtOH (96%), en este paso se forma el precipitado de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, el cual se filtra y se lava bien con EtOH y acetona, secándose por calentamiento a 65°C durante 15-20 minutos.

El volumen a emplear de la mezcla HCl-EtOH es de aproximadamente 600 ml.

Además, se eliminó la recrystalización final, ya que no se detectó la presencia de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ en ninguna de las obtenciones realizadas: los espectros de absorción del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ sintetizado sin recrystalizar y el recrystalizado son iguales; por otra parte este producto se utilizará como materia prima y las posibles impurezas, además de estar presentes en un bajo por ciento ($< 1\%$) no interferirán en las síntesis posteriores, que es en definitiva lo importante.

El Ag_2CO_3 se obtuvo adicionando a una disolución 1N de AgNO_3 , otra disolución saturada de Na_2CO_3 con un 5% en exceso de la cantidad estequiométrica. Durante la adición del Na_2CO_3 se burbujeó CO_2 con el fin de controlar el pH y así evitar la formación de productos básicos de plata.

El Ag_2CO_3 precipitado se lava primero varias veces con pequeñas cantidades de una solución diluida de Na_2CO_3 y después con EtOH y acetona.

Obtención del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{CO}_3)_3$

En un recipiente de color ambar, se disuelve el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ en H_2O siguiendo la proporción 5 g en 60 ml de H_2O , lo que da una normalidad aproximada de 0,75. Se adiciona la cantidad estequiométrica de Ag_2CO_3 (1,55 g por cada g de Cl^- del complejo) más un 5% en exceso. Se somete a agitación mediante un agitador eléctrico durante 8 horas, adicionando cada 1/2 hora, aprox. 50 mg de Ag_2CO_3 .

Al cabo de este tiempo se filtra y al filtrado se adiciona una cantidad de acetona igual a la tercera parte del volumen del filtrado, produciéndose por cambio de solvente la precipitación del producto.

Se filtra, se lava con acetona y se seca a 65°C durante 15-20 minutos.

Obtención del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{CO}_3$

En un recipiente de color ámbar se disuelve el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ en H_2O en la siguiente proporción 5 g en 60 ml, lo cual lo hace aproximadamente 0,75 N; se adiciona la cantidad estequiométrica de Ag_2CO_3 (1,5 g por cada g de Cl^- del complejo) más un 5% en exceso y se somete a la acción de un agitador eléctrico durante 9 horas adicionando cada $\frac{1}{2}$ hora unos 50 mg de Ag_2CO_3 .

Al cabo de este tiempo se filtra y al filtrado se le añade, en un embudo separador, un volumen de acetona igual al de la disolución. Se separa la capa oleaginosa, la cual se coloca en una desecadora con CaO en atmósfera de NH_3 , produciéndose a los dos días la cristalización del producto.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los análisis fueron realizados por las siguientes técnicas analíticas. (Tabla I).

TABLA I

Análisis del CO_3^{2-} , HCO_3^- y Cl^- en los carbonatos de los complejos

Complejo	% CO_3^{2-} (T)	% CO_3^{2-} (P)	% HCO_3^- (P)	% Cl^- (P)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3$	35,87	32,63	< 0,1	< 0,2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{CO}_3$	27,15	24,76	< 0,55	< 0,2

Carbonatos y bicarbonatos, valoración potenciométrica a los pH usuales y valoración con ácido H_2SO_4 0,01 N usando como indicadores la fenolftaleína y el mixto de verde de homocienol-rojo de metilo.

Los cloruros fueron determinados por el método mercurométrico utilizando difenilcarbazona y xilenol FF como indicador.

Los análisis de NH_3 fueron realizados por una de las modificaciones del método de Kjeeldahl. (Tabla II).

TABLA II

Análisis de NH₃.

Complejo	NH ₃ % hallado	NH ₃ % teórico
[Co(NH ₃) ₆] ₂ (CO ₃) ₃	37 — 38	40,69
[Co(NH ₃) ₅ OH]CO ₃	34 — 36	38,51

Las tablas anteriores nos muestran que los productos aparecen impurificados con HCO₃⁻ y Cl⁻, y que el por ciento de NH₃ es algo bajo.

Como criterio de pureza más representativo, consideramos la concentración de Co(II), que fue hallada por un método que implica la destrucción de los complejos, en medio básico, con el fin de obtener una disolución de Co(II) que se determina por tres vías diferentes: EDTA, Sal de Nitroso-R e Iodometría. (Tabla III.)

TABLA III

Análisis de Co en los complejos

Complejo	% Co hallado	% Co teórico	% pureza
Hexamino CO ₃ ²⁻	21,37	23,47	91,05
Pentamino CO ₃ ²⁻	24,59	26,66	92,25

La explicación sobre el motivo de obtener por ciento de pureza tan bajos hay que buscarla en la posibilidad de encontrar un por ciento elevado de H₂O de hidratación.

Actualmente se está trabajando con los complejos en el campo del análisis térmico diferencial que sin duda dirá la última palabra sobre este supuesto bajo rendimiento.

El por ciento de rendimiento de las síntesis sin embargo fue calculado atendiendo al de Co(II) hallado:

$$\% \text{ rendimiento} = \frac{\text{g de Co en } [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 (\text{CO}_3)_3}{\text{g de Co en } [\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{ Cl}_3} \times 100 = 81\%$$

$$\% \text{ rendimiento} = \frac{\text{g de Co en } [\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ OH}] \text{ CO}_3}{\text{g de Co en } [\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ H}_2\text{O}] \text{ Cl}_3} \times 100 = 78\%$$

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Teniendo en cuenta lo planteado al final de la introducción teórica sobre los factores que retardan el avance de la reacción, fue que ensayamos llevar a cabo éstas de diversas maneras como:

Variando la concentración de los Cl^- de los complejos y diferentes formas de adición del Ag_2CO_3 .

Las concentraciones de complejos como Cl^- fueron de aprox. 0,1 N, 0,5 N y 0,75 N, se prueba cada una de ellas para adiciones de Ag_2CO_3 estequiométricas más un 5% en exceso de dos maneras diferentes:

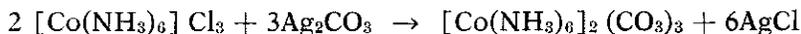
Adicionando el Ag_2CO_3 de una sola vez desde el inicio de la reacción.

Adicionando el Ag_2CO_3 en porciones.

Al comparar, en ambos casos, el avance de la reacción el mejor resultado se obtuvo cuando la concentración inicial de los complejos era mayor, acompañado de una sola adición de Ag_2CO_3 desde el principio de la reacción, sin embargo el tiempo en que las concentraciones de cloruros se hacían inferiores a 0,00 N era de 15 horas por lo que procedimos a seguir adicionando fracciones pequeñas de Ag_2CO_3 cada 30 minutos llegando a optimizar el tiempo de reacción aproximadamente en 8 horas para la obtención del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 (\text{CO}_3)_3$ y de 9 horas, para el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ OH}] \text{ CO}_3$.

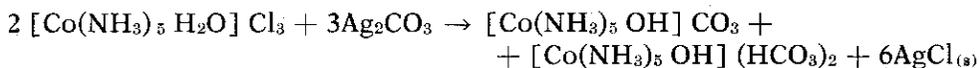
Se atribuye esta demora a que esta segunda síntesis es más compleja ya que hay que tener en cuenta, como veremos más tarde en la reacción química, el paso del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ H}_2\text{O}]^{3+}$ al $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ OH}]^{2+}$ que, como se pudo comprobar experimentalmente, se produce a un pH entre 5,8 y 6,3.

En el caso de la obtención del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3$ podemos considerar que la reacción principal es:



Aunque a medida que por el cambio de solvente precipita el CO_3^{2-} del complejo el pH debe disminuir y siempre debe producirse algo de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] (\text{HCO}_3)_3$ como se puede apreciar en la Tabla I.

En la otra obtención, la del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{OH}] \text{CO}_3$, la reacción debe ser:



la cual concuerda con el hecho de que el pH al final es 9,8 inferior al del caso anterior que es de 10,3.

Debemos señalar que el último paso en la obtención de este compuesto, el que implica mantener la disolución en desecadora con CaO , ayuda a que como producto final se obtenga una proporción de CO_3^{2-} superior a la de la reacción ya que la presencia de este agente desecante básico facilitaría el paso de HCO_3^- a CO_3^{2-} . Se mantiene la atmósfera de NH_3 para evitar la fácil descomposición del ión $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{OH}]^{2+}$ en medio alcalino ya que el NH_3 lo estabiliza considerablemente.

La presencia de CHO_3^- como impureza de los complejos sintetizados no resulta una dificultad sustancial al calcular la cantidad de Co presente en una muestra del producto, ya que la totalidad de la especie de origen matemática aparece formando parte del ión complejo de que se trate.

Comparando las posiciones de los máximos de absorción obtenidos para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ (Fig. 1) para el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 (\text{CO}_3)_3$ (Fig. 2), podemos inferir que durante el proceso de la síntesis no se producen cambios en la esfera de coordinación del ión complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

La Fig. 3 corresponde al espectro del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}]^{3+}$. Al aumentar el pH, el máximo de absorción se corre a λ mayor, como puede apreciarse en la Fig. 4 (que corresponde al espectro del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{OH}]^{2+}$), debido a que el OH^- es un ligando más débil que el H_2O y provoca una disminución en la separación de los orbitales degenerados 3d del Co^4 .

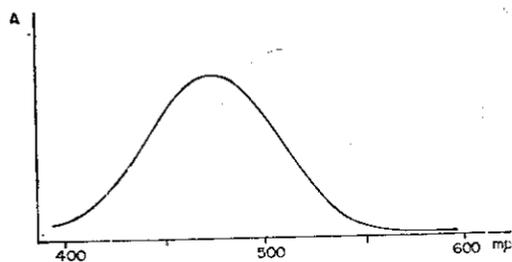


Fig. 1. Espectro de absorción del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

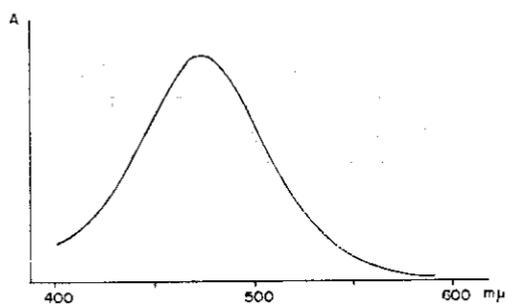


Fig. 2. Espectro de absorción del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3(\text{CO}_3)_2$.

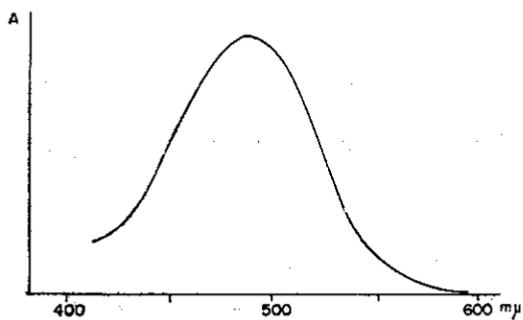


Fig. 3. Espectro de absorción del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$.

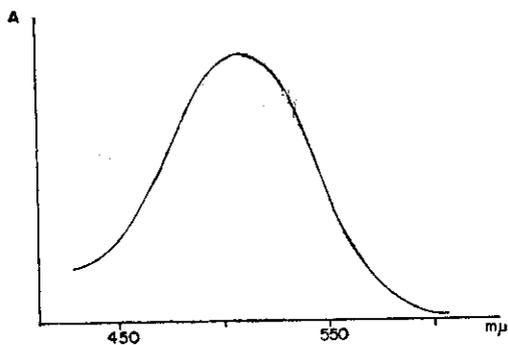


Fig. 4. Espectro de absorción del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$.

Además, si comparamos los espectros registrados para el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ y el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{CO}_3$, (Figs. 4 y 5), podemos observar coincidencia en la posición de los máximos de absorción, por lo que suponemos que en ambos síntesis las reacciones que se llevan a cabo son sólo procesos de sustitución del anión Cl^- por el anión CO_3^{2-} .

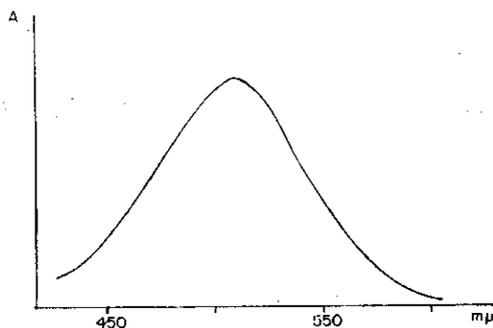


Fig. 5. Espectro de absorción del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{CO}_3$.

Es interesante apuntar que, dada la estabilidad de los compuestos sintetizados, el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{CO}_3$ resulta la forma más adecuada de conservar las especies pentamino-cobálticas, ya que bajo la forma Cl^- , este ión desplaza al H_2O de la esfera de coordinación, tanto en la disolución como en fase sólida. Por otra parte, el ión CO_3^{2-} es fácil de sustituir.

CONCLUSION

Se pueden obtener los productos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{CO}_3$ partiendo de los respectivos cloruros y el Ag_2CO_3 .

RECONOCIMIENTOS

Agradecemos al Dr. Ernesto Ledón Ramos su constante preocupación y valiosos consejos a lo largo de este trabajo.

REFERENCIAS

1. Mellor's comprehensive treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. London and Eiley, New York, 1961.
2. BRAUER G. Química Inorgánica Preparativa. Editorial Reverte, 1958.
3. JANNIK BJERRUM. Metal Ammine Formation in Aqucour Solutions. Copenhagen, 1957.
4. COTTON F. A. AND WILKINSON C. Advanced Inorganic Chemistry. Edición Revolucionaria, 1966.