

PREPARACION, ESTUDIO POTENCIOMETRICO Y DE ESTABILIDAD  
TERMICA DE LOS COMPLEJOS DE Ti(IV), V(V), V(IV), Cr(III),  
Fe(III) Y Co(III) CON EL ADCT

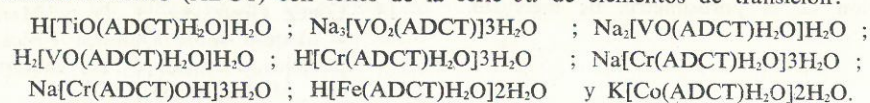
POR

F. GONZALEZ GARCIA y E. CARMONA GUZMAN

Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias  
de la Universidad de Sevilla y Centro Coordinado del C. S. I. C., Sevilla.

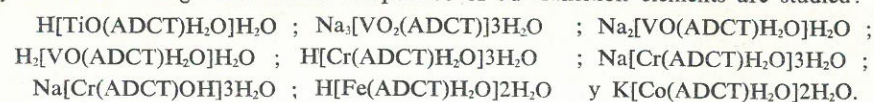
Recibido el 26 de julio de 1975

RESUMEN.—En el presente trabajo se discute la preparación, composición, potencio-  
metría y estabilidad térmica de los siguientes complejos del ácido trans-1,2, diaminoci-  
clohexanotetraacético (ADCT) con iones de la serie 3d de elementos de transición:



Varios de estos compuestos se han preparado o aislado sólidos por vez primera. Se estu-  
dian las propiedades potenciométricas de estas sustancias y su estabilidad térmica por ATD,  
ATG y cromatografía de gases por el CO<sub>2</sub> desprendido en la descomposición. Se asignan  
a los complejos de Cr(III) y Co(III) estructuras algo diferentes a las propuestas hasta ahora,  
actuando en ambos casos el ADCT como ligando pentadentado.

SUMMARY.—The preparation, composition, potentiometric properties and thermal sta-  
bility of the following coordination compounds of 3d transition elements are studied:



Several of these compounds were prepared or isolated by first time as solids. The thermal  
stability of the substances is resolved by TGA and DTA techniques in relation to the  
evolution of CO<sub>2</sub> determined by gas chromatography. The structures proposed in this paper  
for Cr(III) and Co(III) complexes are different to that reported previously in the literature.

INTRODUCCION

El ácido trans-1,2-diaminociclohexanotetraacético (ADCT) es una de las complexonas más importantes desde los puntos de vista teórico y práctico. Obtenido ya en 1949 por Schawarzenbach y Ackermann (1), existen bastantes trabajos publicados en relación con la preparación de algunos de sus complejos y, en especial, con el conocimiento de las propiedades en disolución de sus quelatos con iones de transición. Muchos de estos compuestos no se han aislado todavía en estado sólido ni se ha llevado a cabo un estudio completo de las propiedades térmicas, espectroscópicas y magnéticas de los mismos. Este estudio en lo que se refiere a los complejos del ADCT con iones de los elementos de la serie 3d de transición se inicia con el presente trabajo.

Los datos existentes en la bibliografía sobre com-

plejos del ADCT con Ti(IV), V(IV), Cr(III), Fe(III) y Co(III) son escasos y se refieren casi exclusivamente a constantes de estabilidad (2) (3), al carácter heptacoordinado hexadentado de algunas sales del complejo de Fe(III) (4) (5), a algunas propiedades del compuesto de Co(III) (6) (7) (8) y a ciertas características del compuesto de Cr(III) que Tanaka y col. (9) identificaron a pH entre 3 y 8 asignándole un carácter hexacoordinado hexadentado y la composición Na[Cr(ADCT)]4H<sub>2</sub>O. Como se indicará más adelante, hemos corregido la fórmula de esta sustancia, interpretado su espectro V-UV y aislado un hidroxocomplejo de Cr(III) no registrado en la bibliografía.

No se ha encontrado ninguna referencia bibliográfica sobre los complejos de V(V) con ADCT cuyo estudio y preparación se refieren así por primera vez en esta publicación.

MATERIALES Y METODOS  
EXPERIMENTALES

PREPARACIÓN Y AISLAMIENTO DE LOS  
COMPUESTOS SÓLIDOS

Como productos de partida se utilizaron ADCT y las siguientes sales inorgánicas: TiCl<sub>3</sub>, NaVO<sub>3</sub>, VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y Co(CH<sub>3</sub>-COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Todas las sustancias empleadas eran de calidad reactivo para análisis.

Los complejos de ADCT con Cr(III), Fe(III) y Co(III) se han preparado por los métodos descritos en la bibliografía, citados en el apartado anterior. En el caso del Cr(III) se ha aislado además un hidroxocomplejo por tratamiento del complejo normal con solución concentrada de hidróxido sódico hasta pH 11-12 y precipitación con acetona. Para los tres iones se han obtenido los compuestos protonados acidulando con ácido perclórico hasta pH 2-3 (complejo de cromo), por reacción entre ADCT sólido e hidróxido férrico recientemente precipitado (compuesto de hierro) y acidulando con ácido clorhídrico hasta pH 2,5 (complejo de cobalto). Los datos de análisis de los quelatos de Cr(III), Fe(III) y Co(III) con ADCT se recogen en la tabla I.

casí clara. El pH se mantuvo en el valor 7 añadiendo hidróxido sódico o ácido clorhídrico concentrados. A continuación se evaporó la masa de reacción a temperatura ambiente en corriente de aire, resultando un producto hidratado de color amarillento que se disolvió en unos 30 cc de agua y se agitó durante una hora, filtrando al término de la agitación.

Sobre el filtrado se añadió etanol absoluto hasta turbidez que no desaparecía con agitación intensa, y se dejó estar en el frigorífico durante varios días, resultando un sólido cristalino de color amarillo brillante que se lavó varias veces con mezcla metanol-agua.

Análisis.—Calculado: V, 9,47; C, 31,23; H, 4,46; N, 5,20; H<sub>2</sub>O, 10,03. Encontrado: V, 8,10; C, 31,21; H, 4,65; N, 4,97; H<sub>2</sub>O, 10,00.

Na<sub>2</sub>VO(ADCT)(H<sub>2</sub>O)H<sub>2</sub>O.—0,030 moles de VO(OH)<sub>2</sub> recientemente preparado por precipitación desde una disolución de VOSO<sub>4</sub> con disolución de hidróxido sódico 1,5 M, se trataron con 0,033 moles de ADCT sólido en unos 50 cc de agua. La suspensión resultante se calentó con agitación a 80-90 °C hasta que casi todo el sólido hubo reaccionado (2 a 3 horas), y se filtró para eliminar el exceso de ácido, neutralizándose a continuación con hidróxido sódico hasta pH 7. Por concentración y precipitación con acetona se

TABLA I  
Composición química correspondiente a los complejos de Cr(III), Fe(III) y Co(III) con ADCT

Compuesto	Composición	Metal %	Na %	C %	H %	N %	H <sub>2</sub> O %
H[Cr(ADCT)H <sub>2</sub> O]3H <sub>2</sub> O	teórica	11,13	—	35,97	5,78	5,99	15,41
H[Cr(ADCT)H <sub>2</sub> O]3H <sub>2</sub> O	experimental	10,72	—	36,32	4,93	5,84	14,52
Na[Cr(ADCT)H <sub>2</sub> O]3H <sub>2</sub> O	teórica	10,64	4,92	34,36	5,36	5,73	14,70
Na[Cr(ADCT)H <sub>2</sub> O]3H <sub>2</sub> O	experimental	10,23	4,51	33,90	4,92	6,03	14,30
Na <sub>2</sub> [Cr(ADCT)OH]3H <sub>2</sub> O	teórica	10,17	9,00	34,10	4,26	5,68	10,56
Na <sub>2</sub> [Cr(ADCT)OH]3H <sub>2</sub> O	experimental	9,50	8,30	20,13	3,98	6,10	8,38
H[Fe(ADCT)H <sub>2</sub> O]2H <sub>2</sub> O	teórica	12,33	—	37,10	5,52	6,18	11,92
H[Fe(ADCT)H <sub>2</sub> O]2H <sub>2</sub> O	experimental	13,02	—	36,87	5,14	5,91	10,32
K[Co(ADCT)H <sub>2</sub> O]2H <sub>2</sub> O	teórica	12,38	—	34,00	4,89	5,67	10,93
K[Co(ADCT)H <sub>2</sub> O]2H <sub>2</sub> O	experimental	12,05	—	31,72	4,32	5,44	10,13

H<sub>2</sub>[TiO(ADCT)(H<sub>2</sub>O)]3H<sub>2</sub>O.—0,030 moles de TiO<sub>2</sub> recientemente precipitado por oxidación de TiCl<sub>3</sub> con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medio ligeramente amoniacal, se tratan con 0,032 moles de ADCT sólido suspendidos en 300 cc de agua y la mezcla resultante se calienta a reflujo con agitación durante 24 horas. Al término de la reacción, la disolución se filtra para eliminar TiO<sub>2</sub> y el ácido que no han reaccionado. Se concentra hasta unos 200 cc y se deja enfriar, aislándose un sólido cristalino de color blanco que se lava con agua y alcohol y se recristaliza desde agua.

Análisis.—Calculado: Ti, 10,67; C, 37,42; H, 5,34; N, 6,24; H<sub>2</sub>O, 8,41. Encontrado: Ti, 10,99; C, 38,32; H, 5,53; N, 6,59; H<sub>2</sub>O, 9,32.

Na<sub>2</sub>[VO(ADCT)]3H<sub>2</sub>O.—Se ha obtenido por un método semejante al utilizado por Amos y Sawyer (10) para la preparación del complejo análogo del AEDT. Así, una disolución conteniendo 0,020 moles de Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ADCT en 20 cc de agua, se trató con una cantidad de NaVO<sub>3</sub> ligeramente superior a la teórica. La mezcla resultante se agitó durante una hora a 30 °C, obteniéndose una disolución amarilla

obtuvo un sólido que recristalizado desde metanol-agua se transformó en un compuesto cristalino de color azul.

Análisis.—Calculado: V, 10,37; C, 34,22; H, 4,48; N, 5,70; H<sub>2</sub>O, 7,30. Encontrado: V, 9,56; C, 33,80; H, 4,34; N, 5,64; H<sub>2</sub>O, 7,57.

El complejo protonado se preparó omitiendo la neutralización con hidróxido sódico, concentrando a pequeño volumen y precipitando con acetona la disolución resultante de la filtración al término de la reacción del ADCT con VO(OH)<sub>2</sub>. El producto se recristalizó fácilmente desde mezcla metanol-agua.

Análisis.—Calculado: V, 11,87; C, 37,5; H, 5,37; N, 6,26; H<sub>2</sub>O, 6,39. Encontrado: V, 10,42; C, 35,15; H, 4,96; N, 5,93; H<sub>2</sub>O, 7,41.

ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS SÓLIDOS

Análisis químico.—El contenido en metal pesado de los complejos obtenidos se determinó del modo siguiente:



Titanio: combustión del complejo sólido a 1200-1300 °C y pesada del residuo de TiO<sub>2</sub>.

Vanadio: destrucción del compuesto por tratamiento prolongado con KBrO<sub>3</sub>, eliminación del exceso de bromato por ebullición con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en medio clorhídrico y titulación con disolución de sulfato ferroso amónico.

Cromo: oxidación con K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> en medio ácido, adición de exceso de KI y titulación del yodo liberado con disolución valorada de tiosulfato sódico.

Hierro: por espectrofotometría de absorción atómica.

Cobalto: destrucción del complejo por tratamiento con ácido sulfúrico y ácido clorhídrico concentrados y valoración con complexona III en presencia de murexida.

Contenido en agua: se obtuvo a partir de las curvas de pérdida de peso-temperatura. En algunos casos, como en el de los complejos de Fe(III) y Co(III), se determinó por valoración con el reactivo de Karl-Fisher.

*Análisis Orgánico elemental.*—Se llevó a cabo en el Instituto de Química Orgánica General del Patronato «Juan de la Cierva» del C. S. I. C., Madrid.

*Valoraciones Potenciométricas.*—Se llevaron a cabo en un titrigráfico automático «Radiometer».

*Estudio Térmico.*—La descomposición por calentamiento se estudió empleando un equipo de análisis térmico diferencial (ATD) AMINCO 4-4442 A trabajando con una velocidad de calentamiento de 4 °C por minuto en atmósfera de helio, con un flujo de 50 cc de gas por minuto. Las curvas de análisis termogravimétrico (ATG) se obtuvieron con una electrobalanza «Cahn» Rg, en atmósfera de nitrógeno a 150 mm de presión, a temperaturas comprendidas entre la ambiente y 600 °C y con una velocidad de calentamiento de 4 °C por minuto.

*Cromatografía de gases.*—Se empleó un aparato Pye Unicam modelo 44 de doble columna y detector de conductividad térmica con programa lineal de calentamiento, helio como gas portador (30 cc por minuto) y fase estacionaria de PAR-1. Se utilizó además un cromatógrafo de gases Perkin Elmer modelo F-7, provisto de detector de ionización de llama, con columna rellena asimismo de PAR-1.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Los complejos ácidos de Ti(IV) y V(IV) dan curvas de valoración potenciométrica, que presentan un solo salto muy acusado entre PH 4 y 9, y punto de inflexión a pH 7, correspondiente a una cantidad de NaOH añadido de dos miliequivalentes (meq.) por milimol de complejo, lo que indica la existencia de dos grupos carboxílicos ácidos en las moléculas correspondientes. En el caso del titanio, este hecho y otras circunstancias, entre las que caben destacar los datos procedentes del estudio del espectro de IR del compuesto (que se discutirán en un trabajo posterior), diagrama de ATD, así como el método seguido en la preparación del mismo, parecen confirmar que se trata de un compuesto de TiO<sup>++</sup>, para el que los resultados encontrados permiten asignar la fórmula H<sub>2</sub>[TiO(ADCT)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O correspondiente a un complejo hexacoordinado-tetra-dentado.

En el caso del compuesto de vanadio, a partir de pH 9 se observa un cambio de color de la disolución desde el azul intenso al rosado, que se debe

probablemente a la formación de un hidroxocomplejo. La ausencia de inflexión en la zona de pH 9-12 parece excluir la posibilidad de que dicho compuesto resulte de la sustitución de un grupo carboxilato coordinado por un ión OH<sup>-</sup>. Por el contrario, parece más razonable la hipótesis apuntada por Jörgensen (11) par el compuesto análogo de AEDT, de que a pH alcalino se favorece el equilibrio  $O^{=} + H_2O \rightleftharpoons 2HO^-$  entre el ión óxido del grupo VO<sup>++</sup> y la molécula de agua coordinada, formándose un dihidroxocomplejo que se alteraría rápidamente, lo que ha impedido su aislamiento en condiciones de pureza aceptables.

La curva de valoración del complejo ácido de Cr(III), muestra dos tramos bien definidos, el primero de los cuales, en forma de salto muy acusado entre pH 4 y 8 con punto de inflexión a pH 6-7, se presenta para una cantidad de hidróxido sódico añadido de un meq. por milimol de complejo y debe corresponder a la neutralización de un grupo carboxílico ácido. El segundo, mucho más suave, con punto de inflexión a pH 11 y correspondiente a una cantidad total de NaOH añadido de dos meq. por milimol de complejo, va acompañado de un cambio de color desde el violeta al azul oscuro y debe atribuirse a la formación de un hidroxocomplejo.

Los quelatos de Fe(III) y Co(III) presentan curvas de valoración con un solo salto muy acusado entre pH 4 y 9 que corresponde a la neutralización de un grupo carboxílico ácido.

### ESTUDIO TÉRMICO-CROMATOGRÁFICO

A diferencia de lo observado en otros casos (12) no se ha detectado la presencia de monóxido de carbono entre los gases de descomposición de estos compuestos. Por esta y otras razones, el análisis de los gases de descomposición térmica se ha limitado al estudio del desprendimiento de CO<sub>2</sub>, cuya determinación es, por otra parte, de gran interés en relación con la estabilidad de estos quelatos en especial con el proceso de descarboxilación. Los resultados de los estudios térmico y cromatográfico se muestran en las figuras 1 y 2.

Las curvas de ATD de los compuestos considerados muestran, en general, varios efectos endotérmicos en la región de 100 °C a 400 °C. Con excepción del compuesto de titanio, el primero de estos efectos se presenta en todos los casos a temperaturas de 110 °C a 130 °C y debe atribuirse a la pérdida del agua de hidratación de las sustancias. En el compuesto de V(IV) este primer efecto se presenta a 130 °C y es el único que existe a temperaturas menores de 200 °C. La forma ensanchada de dicho efecto sugiere que debe corresponder a la pérdida del agua de hidratación y del agua coordinada. La temperatura relativamente baja a que se elimina esta última puede justificarse por el fuerte efecto trans ejercido por el

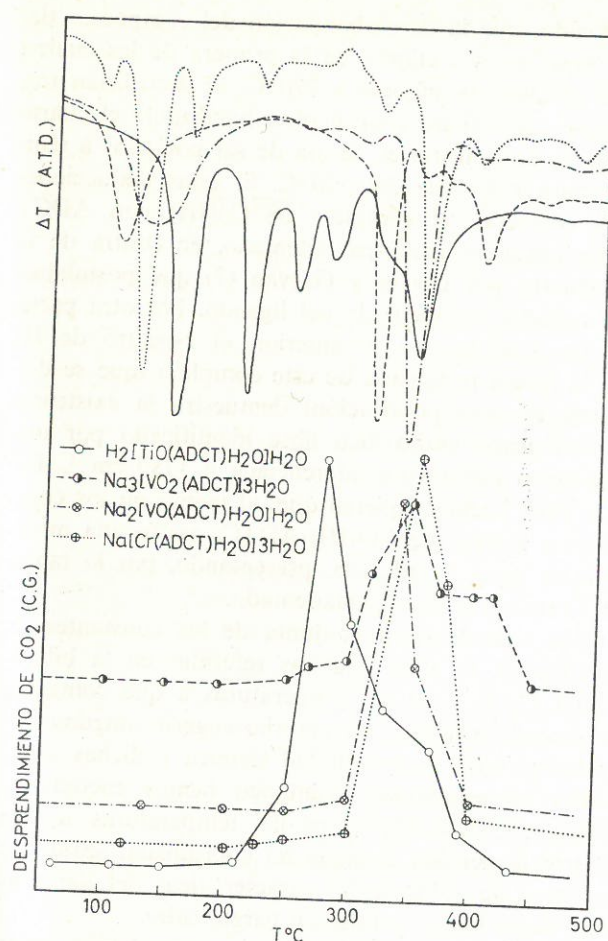


Figura 1

Registros de ATD y curvas de desprendimiento de CO<sub>2</sub> en la descomposición térmica de los complejos del ADCT con Ti(IV), V(V), V(IV) y Cr(III).

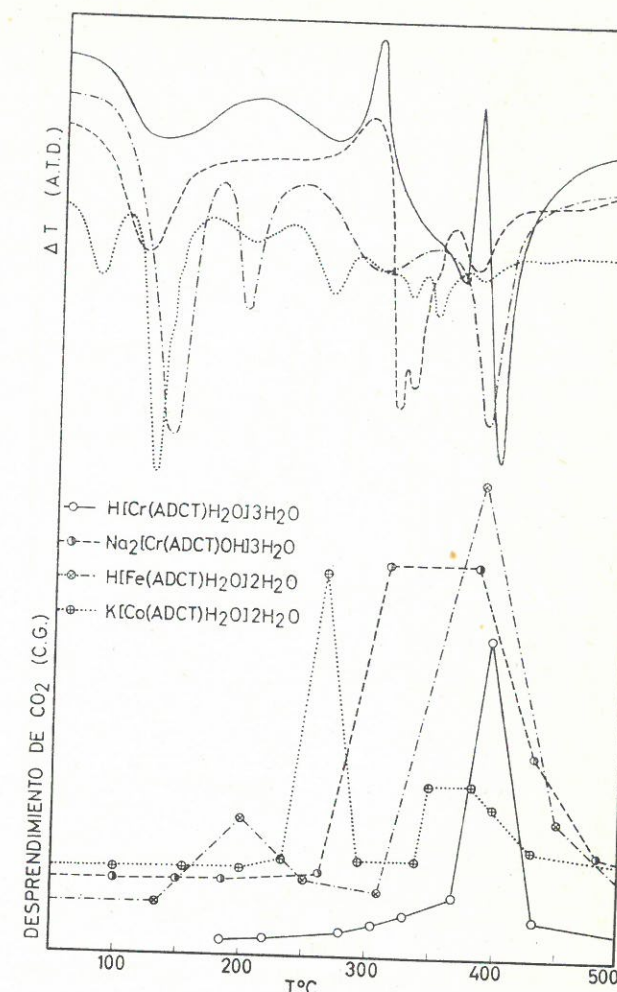


Figura 2

Registros de ATD y curvas de desprendimiento de CO<sub>2</sub> por descomposición térmica de complejos de ADCT con Cr(III), Fe(III) y Co(III).

ión O<sup>=</sup> del grupo VO<sup>++</sup> que debilitaría el enlace V-OH<sub>2</sub>. Una consideración análoga nos lleva a sugerir que el efecto endotérmico de 150 °C del compuesto de Ti(IV) se debe asimismo a la pérdida simultánea del agua de hidratación y de la coordinada. La existencia en este caso de otro efecto endotérmico próximo (210 °C) hacen menos segura dicha conclusión.

El agua coordinada de los restantes compuestos se pierde a temperaturas más altas. A dicha pérdida corresponden los efectos endotérmicos de 150 °C, 180 °C y 260 °C de los complejos de Cr(III) (sal sódica), Co(III) y Cr(III) (complejo protonado).

Todos los registros de ATD muestran además uno o varios efectos endotérmicos a temperaturas mayores de 250 °C. En general y como indican los cromatogramas correspondientes que se representan en las mismas figuras, el desprendimiento de CO<sub>2</sub> comienza a ser apreciable a 250-280 °C, alcanza un máximo a 320-380 °C y decrece luego en uno o varios escalones para anularse a temperaturas de 450 °C-500 °C.

La observación conjunta de las curvas de ATD y de los registros cromatográficos indica una des-

carboxilación en dos etapas en los complejos de Ti(IV), Fe(III) y Co(III) y probablemente en los de V(V) y Cr(III) (sal sódica e hidroxocomplejo); y una descomposición en un solo paso en el de V(IV).

Estos resultados están de acuerdo en general con las curvas de ATG que se muestran en la figura 3 y que registran una pérdida de peso a temperaturas inferiores a 250 °C, que debe atribuirse a la deshidratación de las sustancias y dos nuevas pérdidas de peso a mayores temperaturas, que corresponden a la descarboxilación y que aparecen claramente diferenciadas en los compuestos de Ti(IV), Fe(III) y Co(III). Estas dos etapas de la descarboxilación no se observan por ATG para los complejos de V(V) y Cr(III), pero los registros de ATD y de desprendimiento de CO<sub>2</sub> sugieren, como se indicó anteriormente, que también en estos compuestos la descarboxilación por calentamiento transcurre probablemente en dos etapas. Por el contrario, todos los datos parecen coincidir en que el complejo de V(IV) dicho proceso transcurre en una sola etapa.

El hecho de que la descarboxilación transcurre en



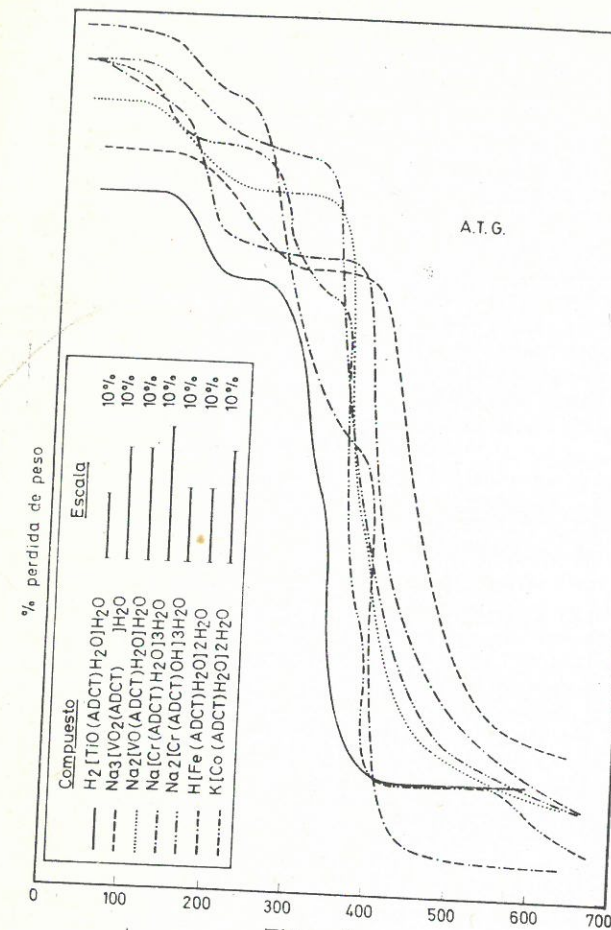


Figura 3

Curvas de ATG de complejos del ADCT con Ti(IV), V(V), V(IV), Cr(III), Fe(III) y Co(III).

dos etapas, no puede considerarse como evidencia absoluta de la existencia de grupos carboxílicos no coordinados y de un número de posiciones coordinadas inferior a seis para el ligando, como lo prueba el hecho de que el quelato de Fe(III) con ADCT, que se descompone del modo indicado, no presente absorción en la región de  $1700\text{ cm}^{-1}$  de su espectro de IR, (que se discutirá en otra publicación) lo que demuestra la ausencia de grupos carboxílicos libres y, por tanto, el carácter hexadentado del ligando. Análogamente, la descomposición en una sola etapa no puede utilizarse tampoco como criterio absoluto de carácter hexadentado para el ligando, como lo demuestra el que el complejo



que posee dos grupos carboxilato no coordinados se descompone de este modo. En este caso y en otros semejantes, es posible que la estabilidad térmica de los grupos carboxilato coordinados y no coordinados sea muy próxima, con lo que resultarían indistinguibles en el proceso de descomposición.

En este punto es pertinente realizar una observación sobre la descomposición del complejo Co(III)-ADCT. Los registros térmico diferencial y cromatográfico de esta sustancia sugieren, como se ha

indicado, que la descarboxilación del compuesto tiene lugar en dos etapas, en la primera de las cuales, que alcanza su máximo a  $270^\circ\text{C}$ , se destruirían tres grupos carboxilato coordinados, haciéndolo el cuarto (que se encontraría en forma de sal potásica) a temperatura más alta,  $340\text{-}370^\circ\text{C}$ . Si estas deducciones son correctas, el complejo de Co(III) con ADCT sería hexacoordinado-pentadentado, en contra de lo propuesto por Dwyer y Garvan (7) que postulaban un carácter hexadentado del ligando. Por otra parte, de acuerdo con lo anterior, el espectro de IR de la forma protonada de este complejo (que se discutirá en otra publicación) demuestra la existencia de un grupo carboxílico libre identificado por una absorción claramente diferenciada a  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Todos estos hechos sugieren que, al menos en los compuestos sólidos de CO(III)-ADTC, existe una molécula de agua coordinada, presentando, por lo tanto, el ligando carácter pentadentado.

Una consideración conjunta de las constantes de estabilidad de estos quelatos referidas en la bibliografía (2, 3) y de las temperaturas a que comienza la descarboxilación, no permite sugerir ninguna correlación entre la estabilidad térmica y dichas constantes de estabilidad. Tampoco hemos encontrado ninguna correlación entre las temperaturas a que ocurre la pérdida de agua no coordinada, según los registros de ATD, y las características del ión central, radio iónico y relación carga/radio.

No se ha encontrado tampoco correlación entre las mencionadas características del ión central y la temperatura a que se pierde el agua coordinada, a excepción de la justificación de la baja temperatura a que ello ocurre en el compuesto de V(IV) que, como se indicó en otro lugar, se atribuye al fuerte efecto donador del ión  $\text{O}^-$  del grupo  $\text{VO}^{++}$  y, probablemente, un efecto análogo en el complejo de Ti(IV).

## BIBLIOGRAFIA

- SCHWARZENBACH, G. y ACKERMANN, H.; *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1682 (1949).
- KANEKO, H. y OZAWA, T.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 140 (1972).
- SCHWARZENBACH, G. y ANDEREGG, G.; *Helv. Chim. Acta*, **37**, 937 (1954).
- COHEN, G. H. y HOARD, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3228 (1966).
- KRISHNAMURTHY, M., MORRIS, K. B. y HAMBRIGHT, P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 565 (1970).
- DWYER, F. P. y GARVAN, F. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2610 (1961).
- JONES, J. P. y MARGERUM, D. W.; *Inorg. Chem.*, **8**, 1486 (1969).
- WILKINS, R. G. y YELIN, R. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1191 (1970).
- TANAKA, N., KANNO, K., TOMITA, T. y YAMADA, A.; *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **7**, 953 (1971).
- AMOS, L. W. y SAWYER, D. T.; *Inorg. Chem.*, **11**, 2692 (1973).
- JÖRGENSEN, C. K.; *Acta Chem. Scand.*, **11**, 73 (1957).
- BHAT, T. R. y KRISHNA, R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 179 (1967).