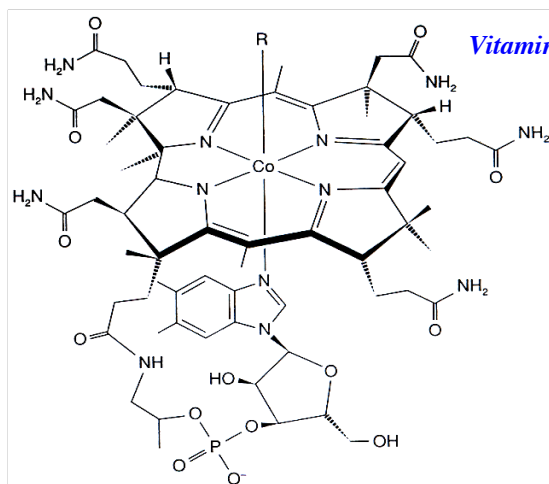


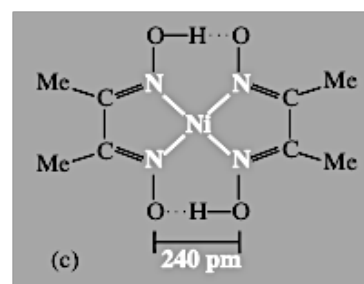


Facultat
de Química

Tema 10B. Cobalto y Níquel



Vitamina B₁₂: Co = Co^{III} ; R = CN



(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)

<https://slide-share.ru/mekhanizmi-polucheniya-ehnergii-85321>

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell, Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema 10B. Co, Ni

Indice

- 5.- Química del Cobalto
 - Estabilidad de los estados de oxidación
 - Compuestos más importantes del cobalto
- 6.- Química del Níquel
 - Obtención del Ni
 - Compuestos más importantes del níquel
- 7.- Aplicaciones del cobalto y níquel
- 8.- Toxicidad y aspectos biológicos del cobalto y níquel

pH = 0



■ a) Estabilidad de los E.O.'s a pH = 0

– ¿Co es atacado por los ácidos minerales?

» ¿a qué especie se oxidará en ausencia de O₂?

» ¿y en presencia de O₂?

– Co^{III} ¿oxidará al disolvente?

pH = 14



■ b) Estabilidad E.O.'s pH = 14

– ¿Co es atacado por los álcalis?

» ¿qué especies son estables en ausencia de O₂?

» ¿y en presencia de O₂?

– CoO₂ ¿oxidará al disolvente?

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,828 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0,401 \text{ V}$$

2. Química del Co^{III} (ión d⁶)

• 1.- Complejos de Co³⁺

■ Co^{III} muy prolífico → elevado n° de complejos

– complejos O_h de Co^{III} (low spin) → *cinéticamente inertes*

■ Co^{III} → preferencia por ligandos N-dadores vs. O-dadores

■ la casi totalidad de los complejos → *octaédricos*

– se conocen unos pocos con otras geometrías → T_d, pirámide cuadrada,...

■ *virtualmente* todos los octaédricos → *spin bajo* ¿configuración electrónica? ¿μ_{ef}?

– [Co(H₂O)₆]³⁺, [Co(NH₃)₆]³⁺, [Co(en)₃]³⁺ (t_{2g}⁶ e_g⁰, diamagnéticos)

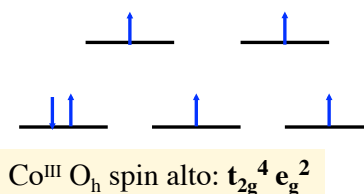
– K₃[CoF₆], *azul*, uno de los poquísimos de spin alto: t_{2g}⁴ e_g², μ_{ef} = 5,63 MB ¿μ_{ss}? 4,9MB

■ 1) Efecto de los ligandos sobre los potenciales redox E°(V)

– E°{[Co(H₂O)₆]³⁺/[Co(H₂O)₆]²⁺} = + 1,92

– E°{[Co(NH₃)₆]³⁺/[Co(NH₃)₆]²⁺} = +0,10

– ¿el O₂ oxidará al [Co(NH₃)₆]²⁺?



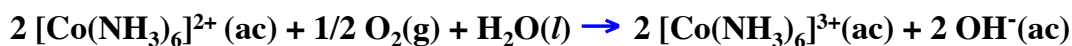
2. Química del Co^{III}

5. Química del Cobalto

• 1.- Complejos de Co³⁺

▪ 1) Efecto de los ligandos sobre los potenciales redox E°(V)

– el O₂ debería oxidar el [Co(NH₃)₆]²⁺ al complejo de Co^{III}



▪ ¿qué ligandos facilitan la oxidación del Co^{II} ? los que estabilizan Co^{III} vs. Co^{II}

par redox	E° (V)	at. dador
[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺ /[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	+1,92	O
[Co(ox) ₃] ³⁻ / [Co(ox) ₃] ⁴⁻	+0,57	O
[Co(EDTA)] ⁻ /[Co(EDTA)] ²⁻	+0,37	O, N
[Co(bipy) ₃] ³⁺ /[Co(bipy) ₃] ²⁺	+0,31	N
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺ /[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	+0,10	N
[Co(en) ₃] ³⁺ /[Co(en) ₃] ²⁺	-0,26	N
[Co(CN) ₆] ³⁻ /[Co(CN) ₅ (H ₂ O)] ³⁻	-0,83	C, (O)

– los que originan mayor Δ₀

– “factor determinante” → EECC

– complejos O_h Co^{II} → spin alto

– complejos O_h Co^{III} → spin bajo

» mayor carga del Co^{III}

– oxidación más favorable cuando ligando de campo más fuerte

CN⁻ > ... en > NH₃ > EDTA > ...

H₂O ~ ox²⁻ > ...

5

2. Química del Co^{III}

5. Química del Cobalto

• 1.- Complejos de Co³⁺

▪ 1) Efecto de los ligandos sobre los potenciales redox E°(V)

▪ ¿qué ligandos facilitan la oxidación del Co^{II} ?

– oxidación más favorable cuando ligando de campo más fuerte

» mayor EECC del complejo de Co^{III}



▪ 2) ¿Cómo se obtienen los complejos de Co^{III} ?

– suelen obtenerse por oxidación del complejo de Co^{II} ¿por qué?

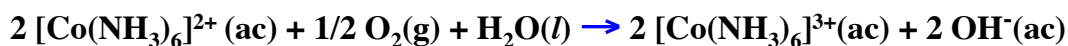
» debido a la dificultad de sustitución de ligando (complejos Co^{III} O_h (l.s.) inertes)

– ¿qué agente oxidante suele utilizarse?

6

• 1.- Complejos de Co³⁺■ 2) ¿Cómo se obtienen los complejos de Co^{III}

– ¿qué agente oxidante suele utilizarse?

» O₂ → pasar corriente aire por disolución durante unas pocas horas» “suele obtenerse” el mismo resultado pero más rápido usando H₂O₂

– se requiere carbón activo como catalizador

– en ausencia de catalizador la sustitución de ligando no es completa

» se obtiene p. ej. $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}(\text{ac})$ (si se parte de CoCl₂)■ ¿cómo se puede preparar $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{ac})$?– oxidación electrolítica de CoSO₄ en medio ácido a 0°C ¿ánodo reversible/irreversible?– oxidante muy fuerte $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,92 \text{ V}$ » inestable ¿productos? → Co²⁺(ac) y desprendimiento de O₂↑↑• 1.- Complejos de Co³⁺

■ 3) otros ligandos N-dadores

– ión nitrito forma complejos muy estables de Co^{III}– más conocido → “cobaltinitrito de sodio” Na₃[Co(NO₂)₆] (color naranja)» nombra Na₃[Co(NO₂)₆]: hexanitrito-N-cobaltato(III) de sodio– $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}(\text{ac})$ se utiliza en la pp cuantitativa de K⁺:» K₃[Co(NO₂)₆] ↓↓– tratar K₃[Co(NO₂)₆] con F₂ → obtención del único hexahalocomplejo de Co^{III}:» K₃[CoF₆], azul, paramagnético (spin alto), $t_{2g}^4 e_g^2$, ¿μ_{ss}? 4,9 MB, μ_{ef} = 5,63 MB

■ 4) Isómeros

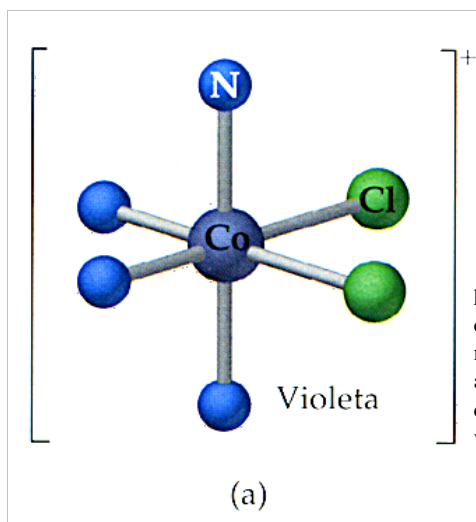
– los complejos O_h de Co^{III} (low spin) son cinéticamente inertes

» permite la preparación de isómeros

– obtención de un isómero u otro depende de las condiciones de reacción

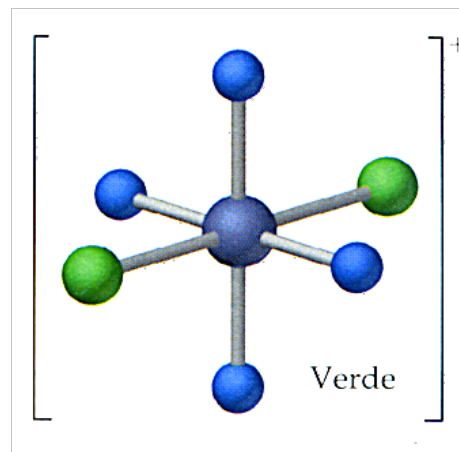
■ 4) Isómeros

– obtención de uno u otro isómero depende de las condiciones de reacción



<https://www.studocu.com/es-ar/document/universidad-nacional-del-nordeste/quimica-general-e-inorganica/apuntes-de-clase/quimica-inorganica-compuestos-de-coordinacion/2235891/view>

complejo	fórmula	color
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+ \cdot \text{Cl}^-$ (cis-)	violeta
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+ \cdot \text{Cl}^-$ (trans-)	verde



Las dos formas (isómeros) del complejo $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$.

(a) *cis*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ los dos ligandos Cl ocupan vértices adyacentes del octaedro

(b) *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ los dos ligandos Cl están en posiciones opuestas. (Las esferas azules representan los ligandos NH_3)

9

• 2.- Sales de Co^{III}

■ se han aislado pocas sales simples de Co^{III}

– comercialmente disponibles → muy pocas

■ los *alumbres* azules, $\text{M}^+\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$]

■ $\text{CsCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ → contienen el ión complejo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

– moderadamente soluble en agua

– se descompone en pocas horas

■ único haluro binario → CoF_3

– corrosivo y oxidante

– utilizado como agente de fluoración en QO

» preparación de compuestos orgánicos perfluorados

• 1.- Co²⁺(ac) (ión d⁷)

- Co^{II} forma sales simples con todos los aniones habituales
 - se obtienen fácilmente como hidratos a partir de las disoluciones acuosas
- muchas sales hidratadas contienen el ión octaédrico [Co(H₂O)₆]²⁺
 - Co(NO₃)₂·6H₂O, CoSO₄·7H₂O color rosa pálido
 - » debido a la presencia del ión complejo [Co(H₂O)₆]²⁺
- a) al añadir HCl(conc) a [Co(H₂O)₆]²⁺ (ac) → color azul intenso
 - formación del clorocomplejo tetraédrico:

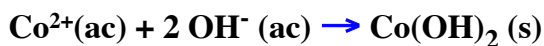
$$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} (\text{ac}) + 4 \text{Cl}^- (\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{CoCl}_4]^{2-} (\text{ac}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$
- b) la adición de OH⁻ a [Co(H₂O)₆]²⁺ (ac),
 - ↓↓Co(OH)₂ (azul que evoluciona a color rosa) (*)

(*) La forma rosa de Co(OH)₂ es la más estable; se supone que el cambio de color se debe a un cambio en la coordinación del ión metálico

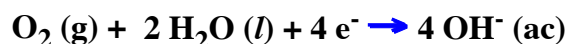
11

• 1.- Co²⁺(ac)

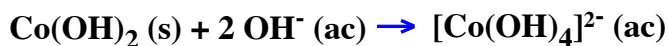
- b) la adición de OH⁻ a [Co(H₂O)₆]²⁺ (ac),
 - ↓↓Co(OH)₂ (azul que evoluciona a color rosa)



- O₂ del aire ¿oxida al Co(OH)₂ (s)? → CoO(OH) (s) (oxidación lenta)
- ¿semirreacciones?



- c) Co(OH)₂ es anfótero → se redisuelve en exceso de álcali concentrado
 - color azul intenso



- [Co(OH)₄]²⁻ anión tetrahidroxocobaltato(II) ; anión Tetraédrico (T_d)

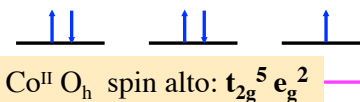
E° (V, pH = 14)

[CoO(OH)/Co(OH) ₂]	0,17
(O ₂ /H ₂ O)	0,401

12

• 2.- Complejos de Co²⁺ (ión d⁷)

- Co^{II} → numerosos complejos [pero... menos que Co^{III}] (*)
 - pero mayor diversidad de estereoquímicas
- ¿los complejos de Co^{II} se oxidarán a Co^{III} ?
 - si las disoluciones no son básicas y con ligandos de campo débil o moderado se pueden aislar gran n° de complejos sin tomar especiales precauciones
- mayoritariamente son octaédricos o tetraédricos
 - pero también se conocen cuadrado-planos y pentacoordinados
- los más comunes → octaédricos *spin alto*
- 1) complejos octaédricos de spin alto → suelen ser de color rosa o violeta
 - ¿configuración electrónica? → (t_{2g})⁵ (e_g)² ¿contribución orbital 1er orden a μ?
 - magnetismo → μ_{ef} = 4,3-5,2 (MB) [μ_{ss} = 3,87 MB]
 - transiciones d-d → 3 bandas de absorción



13

(*) Con ligandos de campo fuerte, e incluso moderado, los complejos de Co^{II} tienden a oxidarse al respectivo complejo de Co^{III}.

• 2.- Complejos de Co²⁺

- 1) complejos octaédricos de spin alto → suelen ser de color rosa o violeta
 - además de [Co(H₂O)₆]²⁺, forma complejos con ligandos N-dadores como bipy, phen → más estables vs. oxidación que [Co(NH₃)₆]²⁺
 - [Co(bipy)₃]Cl₂·2H₂O· EtOH color naranja
- 2) complejos tetraédricos → suelen ser de color azul intenso {[Co(OH)₄]²⁻, [CoCl₄]²⁻}
 - de todos los iones metálicos de transición → Co^{II} más complejos T_d
 - configuración d⁷ → EECC “poco” desfavorable vs. O_h
 - [Co(OH)₄]²⁻, [CoCl₄]²⁻, [CoBr₄]²⁻, [CoI₄]²⁻, [Co(N₃)₄]²⁻, [Co(NCS-N)₄]²⁻
 - ¿configuración electrónica? → (e)⁴ (t₂)³ ¿contribución orbital 1er orden a μ?
 - μ_{ef} = 4,2-4,8 (MB) [μ_{ss} = 3,87 MB] [contribución orbital 2º orden]
 - K₂[Co(NCS-N)₄] → μ_{ef} = 4,38 (MB) (solapa con los de O_h h.s.)

(*) la simple medida de momentos magnéticos no permite diferenciar los complejos de Co^{II} O_h de T_d.
[Pero los T_d tienen ε mayor (espectros)]

14

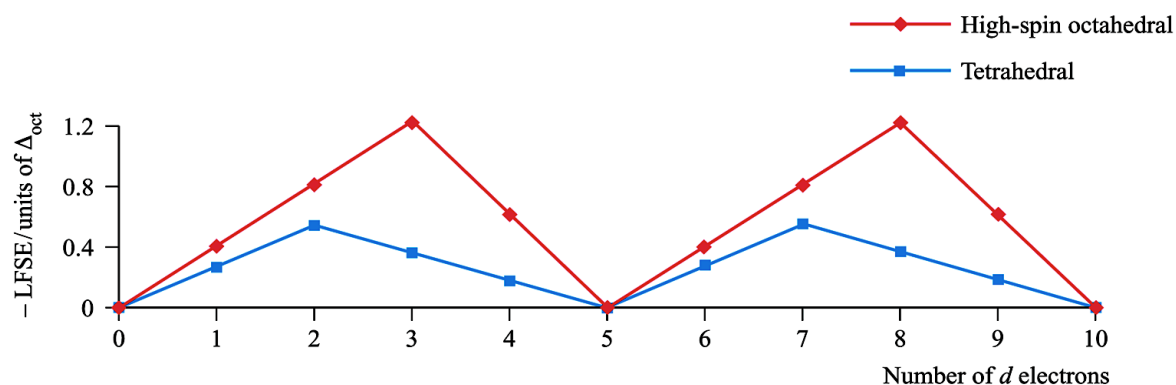
5. Química del Cobalto

3. Química del Co^{II}

• 2.- Complejos de Co^{2+}

■ 2) complejos tetraédricos

- de todos los iones metálicos de transición $\rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ más complejos T_d
- configuración $d^7 \rightarrow$ EECC “poco” desfavorable



Ligand field stabilization energies as a function of Δ_{oct} for high-spin octahedral systems and for tetrahedral systems; Jahn–Teller effects for d^4 and d^9 configurations have been ignored.
(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

(*) ión d^7 campo O_h : EECC = $-0,8 \Delta_0$ /// ión d^7 campo T_d : EECC = $-1,2 \Delta_t \approx -0,6 \Delta_0$

15

• 6. Química del Níquel

- Obtención del níquel
- Compuestos de Ni^{II}

– E.O. +2 es el más prolífico e importante

16

1. Obtención del níquel

5. Química del Níquel

- minerales más importantes → arseniuros y sulfuros



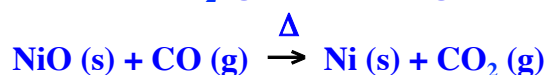
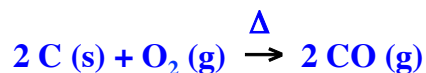
- obtención de Ni(s)

- complicada por la presencia de otros elementos metálicos

- 1) del tratamiento previo → se separa un sulfuro de níquel

- 2) de la tostación del sulfuro → NiO (s)

- 3) NiO se puede reducir con C/CO



- pureza del Ni obtenido → 95%

- contaminantes → otros metales, p.ej: Co, Fe

- 4) purificación del Ni(s)

- proceso electrolítico → Ni de pureza 99,9%

- proceso Mond → Ni de pureza 99,95%

17

1. Obtención del níquel

5. Química del Níquel

- 4) purificación del Ni(s) por el *proceso Mond*

- Ni(s) reacciona con CO(g) a 60°C → Ni(CO)_4 gas **tóxico**, incoloro (p. e. = 43°C)

- único metal que forma un carbonilo volátil tan fácilmente

- eliminar impurezas de Fe(CO)_5 , p.e. = 103 °C { $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ descompone a 51°C}

- purificar Ni(CO)_4 por destilación fraccionada

- descomposición a 200°C de Ni(CO)_4 (g) → Ni purísimo



- CO(g) → se recicla

- pureza del Ni(s) obtenido → 99,95%

- Ni(CO)_4 ☠, extremadamente tóxico → límite de exposición: $0,007 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

- *Ludwig Mond*:

- b. 7 March 1839, Kassel, Germany; d. 11 December 1909, London, England

- químico e industrial alemán → desarrolló el proceso Mond

- fundador/director de la Brunner-Mond que llegó a ser compañía líder producción de bases

» con el tiempo se convirtió en ICI y después AkzoNobel



Ludwig Mond

8

2. Estados de oxidación

5. Química del Níquel

■ Analogías/diferencias con cobalto

pH = 0



– medio ácido: Co es reductor, ¿y Ni?

» ¿a qué especie se oxidará en ausencia de O₂?

» ¿y en presencia de O₂?

» NiO₂, ¿oxidaría al disolvente?

pH = 14



E°(H₂O/H₂) = - 0,828 V

– medio básico: Co no reduce disolvente, ¿y Ni?

E°(O₂/H₂O) = + 0,401 V

» en presencia de O₂: Co(OH)₂ → CoO(OH)

» ¿Ni(OH)₂ es estable en presencia de O₂?

» NiO₂, NiO(OH) ¿oxidarían al disolvente?

19

3. Compuestos de Ni^{II} (d⁸)

5. Química del Níquel

• E.O. +2 → el más importante del níquel

■ *virtualmente* forma sales con todos los aniones comunes

■ tiene una extensa química acuosa basada en el ión [Ni(H₂O)₆]²⁺

■ forma numerosos complejos

– raramente presenta i.c. > 6

– muy estables → difícil oxidarlos o reducirlos

– amplia gama de índices de coordinación y estereoquímicas

» frecuente la existencia de *equilibrio entre estereoquímicas*

• 3.1.- Ni²⁺(ac)

■ a) [Ni(H₂O)₆]²⁺ → color verde pálido

– se presenta en diversas sales hidratadas

» Ni(NO₃)₂·6H₂O, Ni(SO₄)·6H₂O, Ni(SO₄)·7H₂O, Ni(ClO₄)₂·6H₂O

■ b) ¿qué ocurre al añadir HCl(conc) a [Ni(H₂O)₆]²⁺ (ac)? → color azul

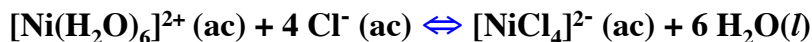
20

3. Compuestos de Ni^{II}

• 3.1.- Ni²⁺(ac)

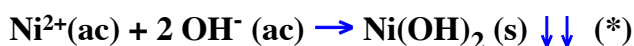
- b) al añadir HCl(conc) a [Ni(H₂O)₆]²⁺ (ac) → color azul

– formación del clorocomplejo tetraédrico:



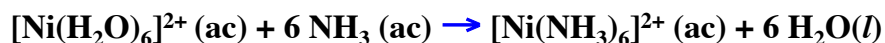
- c) adición de OH⁻ a [Ni(H₂O)₆]²⁺ (ac),

– gel verde



- d) adición de NH₃(ac) a [Ni(H₂O)₆]²⁺ (ac),

– disolución azul



– catión hexaamminoníquel(II)

(*) Ni(OH)₂ es básico

[pero ... Co(OH)₂ es anfótero].

21

3. Compuestos de Ni^{II}

• 3.2.- Complejos de Ni²⁺ (d⁸)

- 1) geometría octaédrica → la más frecuente

– ligandos más comunes → N-dadores

» NH₃, bipy, en, phen, NCS⁻, NO₂⁻

» [Ni(H₂O)₆]²⁺, [Ni(NH₃)₆]²⁺, [Ni(bipy)₃]²⁺, [Ni(en)₃]²⁺, [Ni(NCS-N)₆]⁴⁻

– ¿configuración electrónica? → (t_{2g})⁶ (e_g)² ¿contribución orbital 1er orden?

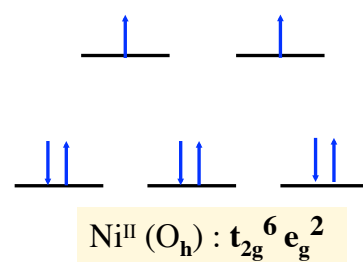
– no hay contribución orbital de 1er orden pero si de 2º orden.

– magnetismo → μ_{ef} = 2,9-3,4 (MB) [μ_{ss} = 2,83 MB]

– transiciones d-d → 3 bandas de absorción (ν₁ → Δ₀)

- 2) complejos cuadrado-planos (D_{4h})

– con ligandos de campo fuerte → D_{4h} preferida vs. T_d



22

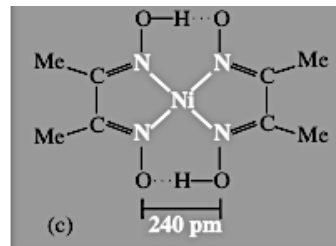
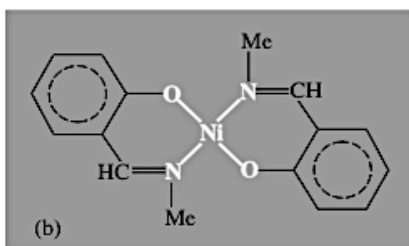
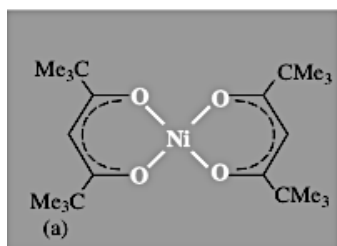
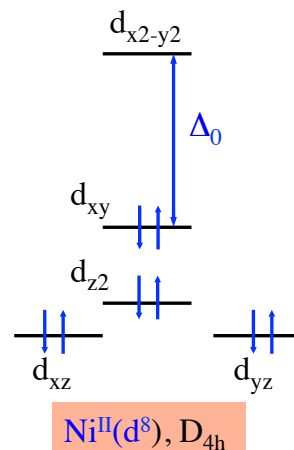
3. Compuestos de Ni^{II}

5. Química del Níquel

• 3.2.- Complejos de Ni²⁺ (d⁸)

■ 2) complejos cuadrado-planos (D_{4h})

- con ligandos de campo fuerte → D_{4h} preferida vs. T_d
- ¿configuración electrónica?
- ¿magnetismo? ¿μ_{ef}? → diamagnéticos
- [Ni(CN)₄]²⁻ (amarillo), [Ni(Hdmg)₂] (rojo),
– (Hdmg= dimetilglioximato)



6 Some typical planar complexes of nickel (II): (a) [Ni(Me₆-acac)₂], (b) [Ni(Me-sal)₂] (c) [Ni(dmgH)₂]. (Note the short O–O distance which is due to strong hydrogen bonding.)

(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)

23

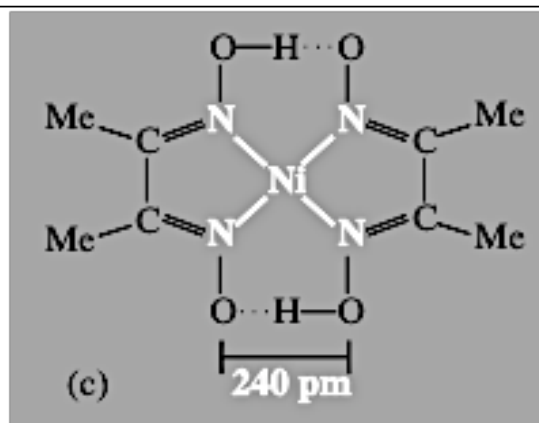
5. Química del Níquel

3. Compuestos de Ni^{II}

• 3.2.- Complejos de Ni²⁺

■ 2) complejos cuadrado-planos

- determinación gravimétrica de níquel^{II}:
- añadir dimetilglioxima a la disolución débilmente básica de Ni²⁺(ac)
- ↓↓ cuantitativamente: bis(dimetilglioximato)níquel(II)
- [Ni(Hdmg)₂] = [Ni(C₄N₂O₂H₇)₂] (color rojo)



(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)

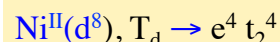
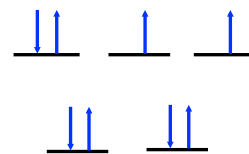
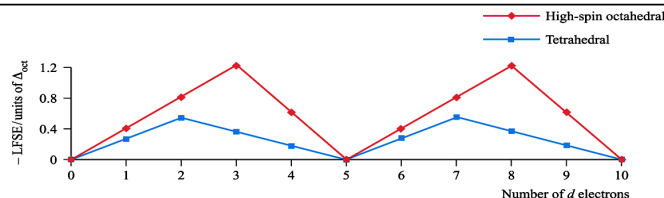
24

3. Compuestos de Ni^{II}

• 3.2.- Complejos de Ni²⁺

■ 3) complejos tetraédricos

- existen algunos complejos T_d
 - » EECC → O_h muy favorecida vs. T_d
- con ligandos aniónicos voluminosos y de campo débil
- [NiCl₄]²⁻, [NiBr₄]²⁻, [NiI₄]²⁻, [Ni(NCS-N)₄]²⁻
- ¿configuración electrónica? → (e)⁴ (t₂)⁴ ¿contribución orbital 1er orden? SI
- magnetismo → μ_{ef} = 3,5-4,0 (MB) [μ_{ss} = 2,83 MB]
- si el complejo tetraédrico está distorsionado el μ_{ef} < 3,5 MB
 - » puede que no se diferencie de los octaédricos



■ 4) equilibrios Ni^{II} tetraédrico (T_d)-cuadrado plano(D_{4h})

- complejos [NiL₂X₂] → L = fosfina sustituida
- pueden aislarse complejos T_d y D_{4h} ¿fundamento?

25

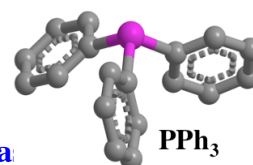
3. Compuestos de Ni^{II}

5. Química del Níquel

• 3.2.- Complejos de Ni²⁺

■ 4) equilibrios [NiL₂X₂]: Ni^{II}tetraédrico (T_d) ⇌ Ni^{II}cuadrado plano(D_{4h})

- L = triarilfosfina → complejo T_d (L muy voluminoso)
- L = trialquilfosfina → complejo D_{4h}
- si L = arilalquilfosfina → pueden coexistir ambas estereoquímicas



» energía de interconversión entre estereoquímicas → ~ 50 kJ/mol

- [NiBr₂(PEtPh₂)₂] , verde, μ_{ef} = 3,18 MB, T_d (distorsionado)
- [NiBr₂(PEtPh₂)₂] , marrón, diamagnético, D_{4h}



[NiBr₂(PEtPh₂)₂] soluble en CS₂ donde lentamente se isomeriza



verde, paramagnético ⇌ marrón diamagnético

(*) [NiBr₂(PEtPh₂)₂] → dibromobis(etildifenilfosfina)níquel(II).

26

1. Cobalto: Antecedentes históricos

7. Aplicaciones del Cobalto y Níquel

- cobalto → deriva del alemán
 - cobalto (y níquel) reciben el nombre de “*espíritus malignos (Kobold, Nickel) que habitaban en las minas y eran responsables del mal olor (a ajo) que se desprendía al tostar sus menas*” (mineros germánicos)
 - con un alto contenido en As: CoAs o NiAs
- minerales de cobalto utilizados a lo largo de miles de años
 - color azul del vidrio y cerámica
 - cerámica egipcia datada en 2600 a. C.
- 1735, G. Brand → aisló metal muy impuro (lo denominó cobalt *rex*)
- 1780, T. O. Bergman → demostró que era un nuevo elemento

Aplicaciones del cobalto

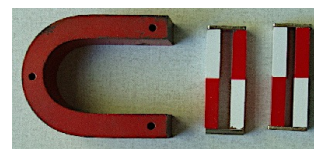
- 1/3 del Co se destina a fabricar pigmentos
 - algunos compuestos de Co se utilizan en industria del vidrio y cerámica

27

1. Cobalto: Aplicaciones

7. Aplicaciones del Cobalto y Níquel

- 1/3 del Co se destina a fabricar pigmentos
 - pigmentos cerámicos azules (*azul cobalto*)
 - » Co_3O_4 , $\text{Co}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$
 - decolorar vidrios con alto contenido en Fe (color amarillo) (mismo papel que el MnO_2)
- Catalizadores:
 - algunos complejos → catalizadores en reacciones de hidroformilación, hidrogenación/deshidrogenación
- Aleaciones: producción de aceros e imanes permanentes
 - aleación de Co, 40–60% de cromo, W, ... (**hojas de afeitar**)
 - AlNiCo: imán permante
 - 30 veces superior a los imanes ferrosos
 - uno de los imanes más potentes que se conocen: Co_5Sm



28

2. Níquel: Aplicaciones

7. Aplicaciones del Cobalto y Níquel

- recubrimiento protector de otros metales → *niquelado*
- baterías → NiCd, baterías portátiles recargables
- Aleaciones
 - aleaciones férreas:
 - 65% del Ni → fabricación de *aceros inoxidables* (hasta 8% de Ni)
 - Alnico → aleación para fabricar imanes permanentes
 - » Ni es ferromagnético (y el cobalto)
 - aleaciones no férreas:
 - Monel: 68%Ni, 32%Cu y trazas de Mn y Fe
 - » aleación muy resistente a la corrosión
 - » dispositivos resistentes al F₂
 - Invar
 - » aleación con un coeficiente de expansión térmico muy bajo



29

2. Níquel: Aplicaciones

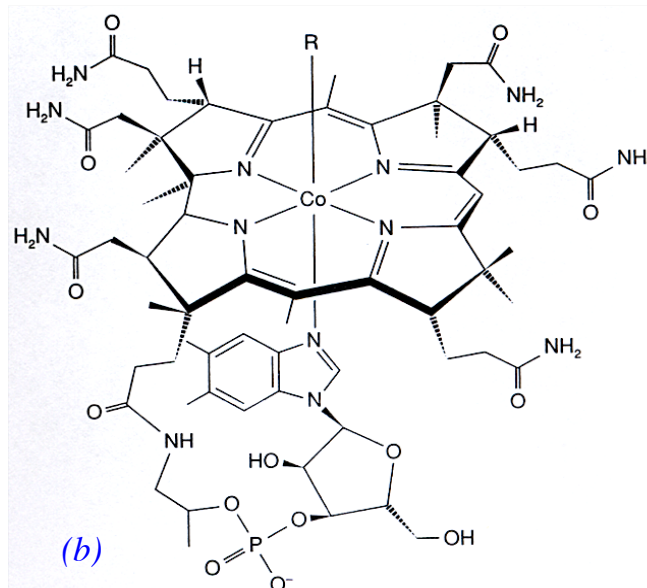
7. Aplicaciones del Cobalto y Níquel

- aleaciones no férreas
 - *Ni Raney*
 - » Aleación de Al y Ni → catalizador diversos procesos
 - » descubierto en 1926 por Murray Raney para la hidrogenación de aceites vegetales
 - *Cobreniquel*: hasta 80% de Cu
 - » aleación muy utilizada para fabricar *monedas*
 - » Composición:
 - » exterior : cobre-níquel
 - » interior (tres capas): níquel-latón, níquel y latón-níquel
- 
- 
- 
- » aleación: Cu(89%), Al(5%), Zn(5%), Sn (1%) [oro nórdico]
 - » acero recubierto de cobre

30

1. Cobalto: Aspectos biológicos

- Co forma parte de la vitamina B₁₂ (ejemplo de compuesto organometálico natural)
- déficit de vitamina B₁₂
 - implicación en el proceso de multiplicación celular
 - afecta muy especialmente a las células sanguíneas: *anemia perniciosa*
- adulto humano tiene ~2,5 mg de Co en forma de adenosilcobalamina
- Co(III) coordinado por ligando corrina (similar a porfirina)
 - R: grupo adenosil



b) Cobalaminas.- Para coenzima B₁₂: Co =Co(III) y R= grupo adenosilo
Para vitamina B₁₂: Co = Co(III) y R= CN

(adaptada de: <https://slide-share.ru/mekhanizmi-polucheniya-ehnergii-85321>)

31

1. Cobalto: Aspectos biológicos

- vitamina B₁₂ → sintetizada en 1948 en forma de cianocobalamina
 - laboratorios Merck(USA) y Glaxo (UK)

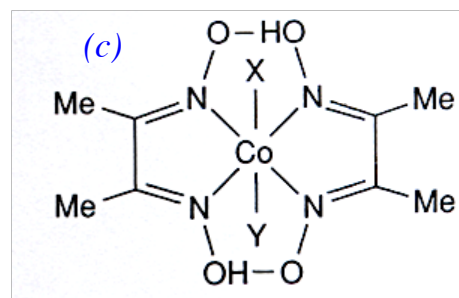
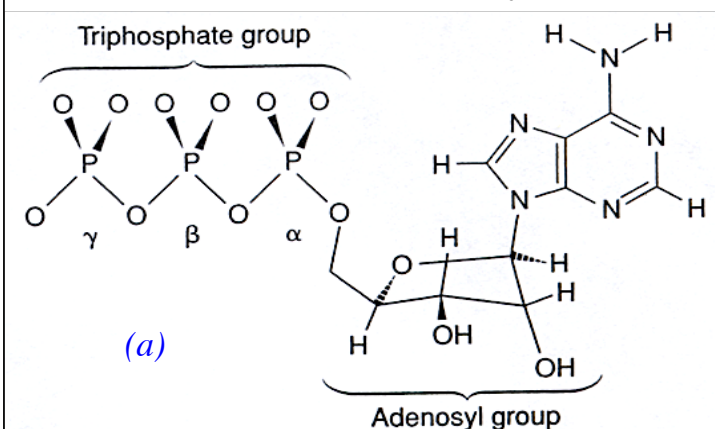


Figure 11.16

Structures related to coenzyme B₁₂ (cobalamin). (a) The adenosyl group (when the triphosphate group shown is attached, this is ATP). (b) Cobalamins. For coenzyme B₁₂, Co = Co(III) and R = adenosyl; for Vitamin B₁₂, Co = Co(III) and R = CN; for methylcobalamin, Co = Co(III) and R = CH₃. For B_{12r}, Co = Co(II) and R = an electron, or an electron and H₂O (aquacobalamin). For B_{12s}, Co = Co(I) and R = an electron pair. (In all forms except B_{12s}, there is an overall positive charge on the complex.) (c) The cobaloxime [bis(dimethylglyoximate)cobalt] model system. [Adapted from S. J. Lippard and J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, CA, 1994; pp. 13, 133.]

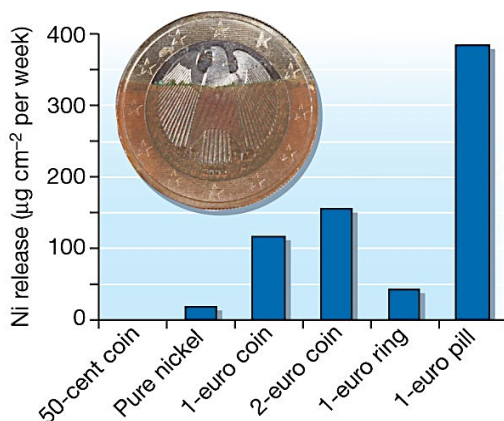
1. Cobalto: Aspectos biológicos

- **Cobalaminas** → color naranja y diamagnéticas
 - contiene Co(III) hexacoordinado
- **diferentes cobalaminas**
 - coenzima B₁₂: Co(III) y R= adenosil
 - vitamina B₁₂: Co(III) y R = CN⁻ (cianocobalamina)
 - el grupo CN aparece como resultado del procedimiento de aislamiento
 - metilcobalamina: Co(III) y R= CH₃
- **Implicaciones biológicas**
 - generación de eritrocitos (glóbulos rojos)
 - conducción de impulsos nerviosos, crecimiento
- **los animales no puede sintetizar la cobalamina** → debe ser ingerida
 - huevos, aves, carne, leche hígado crudo
- **vegetarianos estrictos**
 - recomendación: consumo de suplementos que contengan vitamina B₁₂

33

2. Níquel

- **1.- Toxicidad**
 - polvo del metal o compuestos → altamente tóxico y cancerígeno
 - humos de Ni₂S₃ son carcinógenos
 - precaución en el corte de aceros con alto contenido en Ni (inoxidables)
 - Ni(CO)₄ es extremadamente toxico
 - inducen *dermatitis* en personas sensibles al Ni
 - concentración máxima de Ni en productos que pueden entrar en contacto con la piel → regulada por la UE
- artículo publicado en *Nature*(2002)
 - las monedas de 1 y 2 € liberaban una cantidad de Ni superior a los límites



adaptada de: F. O. Nestle, H. Speidel, M. O. Speidel, "High nickel release from 1- and 2-euro coins", *Nature*, 419, p. 132, 2002)

34

2. Níquel

- 2.- Aspectos biológicos

- bioquímica del Ni poco conocida

- está presente en ciertos enzimas

- p. ej. en una enzima de la bacteria *Helicobacter Pylori*

- » que permite convertir urea en HCO_3^- y amoníaco

- » beneficioso para la bacteria al disminuir el pH de las paredes del estómago

- the Nobel Prize in Physiology or Medicine for 2005 was awarded to

- » Barry J. Marshall and J. Robin Warren

- » "for their discovery of the bacterium *Helicobacter pylori* and its role in gastritis and peptic ulcer disease".