

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

PREPARACION Y PROPIEDADES DE ALGUNOS
PENTACIANONITROSILMETALATOS

LUIS ALBERTO GENTIL

1973

El presente trabajo, realizado en la Cátedra de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Exactas, bajo la dirección del Profesor Dr. Pedro J. Aymonino, constituye la Tesis, que para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, elevo a la consideración de las autoridades correspondientes.

Deseo expresar mi agradecimiento al Director de este trabajo, Profesor Dr. Pedro J. Aymonino, por la ayuda brindada durante la realización del mismo. Además quisiera expresar mi gratitud y mi reconocimiento a las siguientes personas e instituciones. Al Dr. Enrique J. Baran por su idoneidad y esmero para evacuar consultas, y su continuo aliento. A todos aquellos que fueron, y a los que actualmente son, mis compañeros de trabajo en la Cátedra de Química Inorgánica, por su inestimable ayuda y entusiasta aliento durante la ejecución del trabajo. A los Señores investigadores de las secciones de rayos X y sólidos del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas. A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y de la UNLP por las Becas de Iniciación y Perfeccionamiento, que me fueron otorgadas oportunamente y que me permitieron la realización del trabajo. A las autoridades del Centro de Estudiantes de la Facultad de Ciencias Exactas (CEFCE), que facilitaron el uso del mimeografo para la impresión de este trabajo, y en especial al Sr Juan Carlos Autino por su invalorable colaboración.

I N D I C E

CAPITULO I: Introducción General

Introducción	pág. 1
Técnicas experimentales de preparación y medición	pág. 3
Determinaciones analíticas	pág. 8
Tratamiento general de espectroscopia de infrarrojo en pentacianonitrosilmetalatos	pág. 13
Tratamiento vibracional del agua en cristales inorgánicos	pág. 18
Tratamiento general de espectroscopia electrónica en pentacianonitrosilmetalatos	pág. 45
Propiedades magnéticas	pág. 48

CAPITULO II Pentacianonitrosilferratos(nitroprusiados)

Pentacianonitrosilferrato de sodio	pág. 52
de potasio, amonio y rubidio	pág. 64
Pentacianonitrosilferrato de cesio	pág. 74
de tetraetil- amonio	pág. 76
Pentacianonitrosilferrato de bario	pág. 78
de estroncio	pág. 83
" de calcio	pág. 88
de manganeso, hierro(II), cobalto, níquel y zinc	pág. 92
Pentacianonitrosilferrato de cobre	pág. 129
de cadmio	pág. 138

CAPITULO III Pentacianonitrosilmanganatos (I)

Propiedades generales del anión	pág. 146
Pentacianonitrosilmanganato(I) de potasio	pág. 147
" de hierro, (II), cobalto, níquel, cobre(II), zinc, cromo (III) y hierro (III)	pág. 160

Pentacianonitrosilmanganato (I) de manganeso (II)	pág. 168
<u>CAPITULO IV</u> Pentacianonitrosilmanganatos (II)	
Propiedades generales del anión	pág. 173
Pentacianonitrosilmanganatos (II) de cobalto, níquel y cobre	pág. 174
Pentacianonitrosilmanganato (II) de zinc	pág. 177
<u>CAPITULO V</u> Pentacianonitrosilcromatos (I)	
Propiedades generales del anión	pág. 179
Pentacianonitrosilcromato (I) de pota- sio	pág. 180
Pentacianonitrosilcromatos (I) de hie- rro(II), cobalto, níquel, cobre y zinc	pág. 183
<u>CAPITULO VI</u> Pentacianonitrosilmetalatos de cationes complejos	
Pentacianonitrosilcromatos (I) y penta- cianonitrosilmanganatos (I) de hexamminocromo (III) y hexamminocobalto (III)	pág. 191
Pentacianonitrosilcromatos (I) de tris(etilendiamina)cromo(III) y tris(etilen- diamina)cobalto (III)	pág. 201
<u>CAPITULO VII</u> Conclusiones generales y corre- laciones entre los aniones estudiados	
Discusión general	pág. 207
BIBLIOGRAFIA:	pág. 221

CAPITULO I

INTRODUCCION

El estudio estructural y espectroscópico de complejos cianurados simples y mixtos ha tomado creciente impulso e interés en los últimos años y ha conducido a la realización de numerosos trabajos en este amplio campo de la química inorgánica básica.

Es objeto del presente trabajo el estudio sistemático y comparativo de una serie de pentacianonitrosilmetalatos derivados de elementos de transición. Algunos de estos aniones, de fórmula general $(M(CN)_5NO)^{n-}$, son ya bien conocidos desde hace mucho tiempo, mientras que otros, y particularmente aquellos en los que el metal se presenta en estados de oxidación poco frecuentes (p.ej. Cr(I) y Mn(I)), han sido descritos recién en los últimos años.

Nuestro interés se centró en forma especial en el estudio de los diversos factores que pueden afectar a las vibraciones características metal-ligando y a las propias internas de los ligandos en estos aniones complejos.

Principalmente, nos interesaba comprobar y confirmar el efecto que ejercen sobre esas vibraciones factores tales como la naturaleza, la carga y la electronegatividad del metal central del complejo.

Además interesaba conocer también, la relación entre los espectros de infrarrojo y la estructura cristalina de los compuestos en estudio, así como la influencia que ejercen los cationes sobre las vibraciones características de los aniones.

Por otra parte se ha intentado realizar un estudio detallado de la influencia que ejercen las vibraciones características de las moléculas de agua, ^{en} los distintos tipos de simetría que ellas ocupen en los retículos cristalinos de los pentacianonitrosilmetalatos considerados en este trabajo.

Para dar mayor claridad y unidad a la exposición, el trabajo ha sido dividido en tres partes. En la primera de ellas se hacen algunas consideraciones de carácter general y se describen brevemente las técnicas experimentales empleadas, que comprenden los métodos preparativos y analíticos, las técnicas de estudio y cálculo cristalográfico (Difracción de rayos X empleando diagramas de polvo, cálculo de parámetros de celdas unitarias y determinación de grupos espaciales), la medida de los espectros de infrarrojo y de reflectancia de los sólidos cristalinos, así como también de susceptibilidad magnética y estudio de propiedades térmicas.

En la segunda parte se describen en detalle las propiedades estructurales y espectroscópicas de los diversos compuestos preparados, haciendo hincapié fundamentalmente en el estudio y la interpretación de los respectivos espectros de infrarrojo, empleando para ello los datos cristalográficos previamente determinados y recurriendo a otras técnicas y métodos auxiliares para justificar las asignaciones e interpretaciones.

Por último, en la tercera parte, se efectúan diversas correlaciones y comparaciones con los resultados obtenidos en la segunda parte por un lado y entre ellos, los de otros autores para compuestos estructuralmente relacionados.

Para la realización de este trabajo fueron obteni-

das en el laboratorio las siguientes sustancias:

a) Pentacianonitrosilferratos (II) de potasio, amonio, rubidio cesio, tetraetilamonio, hexamminocobalto (III) calcio, estroncio, bario, plata, manganeso, hierro(II), cobalto, níquel, zinc, cobre(II) y cadmio.

b) Pentacianonitrosilmanganatos (I) de potasio, hierro (II), cobalto, níquel, zinc, manganeso (II), cobre (II), hexamminocobalto (III), hexamminocromo (III), cromo (III) y hierro (III).

c) Pentacianonitrosilmanganatos (II) de potasio, cobalto, níquel, cobre (II) y zinc.

d) Pentacianonitrosilcromatos (I) de potasio, hierro (II), cobalto, zinc, cobre (II) hexamminocobalto (III), hexamminocromo (III), tris (etilendiamina) cromo (III) y tris (etilendiamina) cobalto (III).

TECNICAS EXPERIMENTALES DE MEDICION

Obtención de diagramas de polvo.

Los estudios cristalográficos fueron realizados con un equipo de rayos X Phillips PW 1010.

Se utilizó la técnica usual de Debye-Sherrer empleando portamuestra circular rotatorio de acero inoxidable de 1,5 cm de diámetro.

Se empleó el método de registro gráfico y en todos los casos la velocidad de barrido fue de un grado por minuto. Los factores de escala fueron ajustados convenientemente en cada caso, según la intensidad de los picos.

Para determinar los espaciados se calibró el aparato con las líneas del diagrama del NaCl y con esos datos se construyó un gráfico de los espaciados observados en función de los espaciados verdaderos; con ese gráfico se corrigieron los valores leídos para cada una de las muestras.

Las intensidades relativas de los picos (I/I_0) se calcularon por medida directa de las alturas correspondientes, asignando el valor (I_0) al pico más intenso.

A lo largo de este trabajo se detallarán los resultados obtenidos con los diagramas de polvo de las sustancias estudiadas, de las cuales se realizó la asignación de los índices de Miller a cada una de las líneas de reflexión en algunos casos por comparación directa con sustancias isotópicas, y utilizando en cada caso las ecuaciones parametrales correspondientes.^{1),2),3)}

Para determinar o eventualmente confirmar los grupos espaciales se usaron los datos que para las extinciones sistemáticas figuran en las tablas Internacionales de Cristalografía.⁵⁾

Para realizar los diagramas de polvo de muestras anhidras, se trabajó con una cámara modelo X-86 N-II de MRC Manufacturing Corporation, que permite realizar difractogramas de rayos X trabajando en vacío o en atmósfera de gas inerte, a temperaturas variables.

La densidad de los sólidos, que necesita conocerse para determinar el contenido de la celda unitaria, fue hallada por picnometría en la forma usual⁴⁾, empleándose para ello un picnómetro para líquidos de 60 cm³ de capacidad y provisto de un termómetro. Como líquido de llenado se usó indistintamente benceno o tolueno previamente destilados. Todos los valores de las densidades fueron medidos a 20°C, colocando el picnómetro en un termostato Lauda MGW tipo K2.

Obtención de espectros de infrarrojo

En las primeras etapas del trabajo los espectros de infrarrojo fueron registrados en la región comprendida entre 4.000 y 600 cm⁻¹ mediante un espectrofotómetro Perkin-Elmer 221, con monocromador a red y prisma de cloruro de sodio; también se usó un espectrofotómetro Perkin-Elmer 337, con monocromador a red, que abarca la región entre 4.000 y 400 cm⁻¹.

Finalmente en la última parte del trabajo se dispuso de un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 457, que registra la región comprendida entre 4.000 y 250 cm^{-1} .

Los espectrofotómetros fueron controlados periódicamente en la forma usual con las bandas de agua y de dióxido de carbono atmosférico y con las de poliestireno y de indeno.

Para la obtención de los espectros se usaron las dos técnicas habituales: a) con pastillas de KBr (1 a 3 mg. de sustancia en 200 a 300 mg de KBr). b) haciendo suspensiones en Najol o Halocarbon previamente secados con CaH_2 , y extendiéndolas entre discos de NaCl o KBr. Como se verá en detalle más adelante, debido a reacciones químicas y de intercambio entre las muestras y el KBr usado como matriz, en muchos casos se ha debido usar obligatoriamente el método b)⁶⁾ con preparación previa de los discos, que fueron pulidos con una suspensión de alúmina en etanol absoluto.

La exactitud de los valores de las frecuencias está relacionada con el ancho de las bandas obtenidas y, naturalmente con el tipo de aparato utilizado. En el caso del espectrofotómetro Perkin-Elmer 221, para las bandas más agudas se puede considerar que la exactitud no es menor de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, mientras que para las bandas más anchas puede ser del orden de $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$. En los espectrofotómetros Perkin-Elmer 337 y 457, usados preferentemente para registrar las bandas de baja frecuencia puede estimarse que la exactitud no es menor de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ para los picos más agudos, y de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ para los más anchos.

En todos los gráficos de los espectros de infrarrojo que se presentan en este trabajo se representa el % de transmitancia en función del número de ondas, en cm^{-1} , y se especifica la técnica y el equipo usado en cada caso.

DEUTERACION

En todos los casos de deuteración parcial de las muestras fue realizada previa deshidratación de la sustancia en cuestión y posteriormente se disolvió en D_2O (Fluka, 99,7%) y se evaporó sobre un secador en Cl_2Ca .

En algunos casos el alto grado de deuteración (80-90%) fue obtenido mediante tres cristalizaciones sucesivas en D_2O , en cambio en otras sustancias la frecuencia de la deuteración no superó el 50%.

Los espectros de las muestras deuteradas fueron registradas como mull en Nujol o Halocarbon entre discos de KBr o CsI.

ESPECTROS ELECTRONICOS

Los espectros electrónicos de las sales solubles, ya conocidos previamente, fueron realizadas por transmisión con fines de control, en cambio para los pentaciano-nitrosilmetalatos de transición que son insolubles en agua y en solventes orgánicos, no fue posible realizar sus espectros de absorción en solución, es por ello que para estudiar sus espectros electrónicos se prefirió el método de reflectancia, ya que con esta técnica los resultados obtenidos fueron mejores que los logrados con pastillas de KBr o con la técnica del papel filtro impregnado con la suspensión de la muestra de Nujol.⁵⁴⁾

Los espectros de reflectancia fueron medidos en un Spectronic 20 de Bausch & Lomb equipado con los accesorios correspondientes, abarcando la zona comprendida entre 350 y 700 nm y usando como referencia $MgCO_3$ p.a.. Todas las muestras fueron finamente pulverizadas en un mortero de ágata y colocadas en forma compacta en las celdas correspondientes.

Cuando la muestra presentaba gran absorbancia fue necesario diluirla con el mismo $MgCO_3$.

En base a los resultados expuestos por Kubelka-Munk⁸ es factible realizar una correlación bastante aproximada entre los valores de reflectancia obtenidos para un sólido-

do con los de absorbencia medidos para ese mismo sólido en solución; las curvas obtenidas de esta manera coinciden plenamente con las registradas por absorción a partir de soluciones, sólo aparece una pequeña desviación sistemática hacia la zona de mayor longitud de onda (700 nm). que puede ser atribuída a un pequeño aumento del coeficiente de dispersión.

Para el estudio comparativo de los gráficos que se exponen en este trabajo, se presentó el porcentaje de reflectancia en función de la longitud de onda de la luz incidente, expresada en nanometros.

Debido al ancho de las bandas de los espectros electrónicos se puede estimar que la exactitud de las medidas de los máximos es de ± 5 nm.

MEDICION DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

La susceptibilidad magnética fue determinada por el método de Gouy, empleando como patrón tetratiocianatocobaltato (II) de mercurio⁷⁾¹⁰⁰⁾. El equipo de medida cuenta con un electroimán, de piezas polares cilíndricas que da una intensidad de campo magnético del orden de los 3.000 Gauss, con una corriente de 10 amperios. Las pesadas fueron realizadas con una balanza analítica semi-micro que permite pesar a la décima de miligramo. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, sin efectuar correcciones por diamagnetismo, por ser de despreciable incidencia en los valores de los momentos magnéticos calculados. Para el cálculo de los valores experimentales se emplearon las fórmulas convencionales que se encuentran en la literatura⁷⁾ y los resultados son expresados en magnetones de Bohr.

De acuerdo a medidas realizadas con sustancias patrones puede estimarse que la exactitud de la medida es de $\pm 0,10$ M.B.

DETERMINACIONES ANALITICAS

Métodos analíticos empleados

El análisis químico de las muestras preparadas en este trabajo fue realizado sobre la base de los métodos analíticos detallados en la literatura, por lo cual solo se presentará una breve descripción de ellos.

1) Determinación de Fe⁸⁰⁾: Para el análisis correspondiente de las muestras que contienen hierro, principalmente y de las sales derivadas del anión pentacianonitrosilferrato (II), el ataque de aproximadamente 0,2 g de muestra se realizó siguiendo preferentemente dos métodos a saber:

a) Destrucción por calentamiento a ebullición con gotas de ácido sulfúrico concentrado hasta llegar casi a sequedad y tomando el residuo con ácido clorhídrico 6N.

b) Por disgregación con mezclas fundentes alcalinas p.ej. ($\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$) o Na_2O_2 en un crisol de níquel, luego el disgregado se atacó con solución de ácido clorhídrico 6N.

En ambos casos se continuó de la misma manera, a saber: el ión férrico de esas soluciones se redujo con 2-3 gotas de solución recién preparada de cloruro estannoso eliminándose el exceso de SnCl_2 con gotas de solución de HgCl_2 . Se agregó 10 ml de ácido sulfúrico y fosfórico y 3 gotas del indicador difenilamina. La solución se diluyó hasta 200 ml de volumen final y se tituló con dicromato de potasio 0,1 N.

2) Determinación de Mn⁸⁰⁾⁸¹⁾: Los 0,2 g de muestra se atacaron con ácido sulfúrico concentrado en caliente, se llevó a seco sobre baño de arena y se agregó 1 ml de ácido nítrico concentrado y se llevó a seco nuevamente; el residuo se recogió con 100 cm³ de ácido nítrico 6M. Se llevó a 250 cm³ con agua destilada, se tomó una alícuota de 20 ml, la cual se diluyó en 100 cm³ de agua destilada se agregaron 5 cm³ de ácido nítrico concentrado, 10 cm³

de solución 0,1 M de AgNO_3 y 4 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Se calentó a ebullición durante 5 minutos y luego la solución se enfrió rápidamente y se valoró el permanganato obtenido con oxalato de potasio.

3) Determinación de Cr^{82} : Se disgregó la muestra (generalmente algún pentacianonitrosilcromato) en un crisol de níquel con mezcla fundente oxidante alcalina. Si la muestra contenía Fe, este se separó como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La solución se dejó enfriar y luego se agregó 10 cm^3 de solución 0,2 M de KI y enseguida, se acidificó con HCl 6 M. Se dejó unos minutos en reposo en lugar oscuro y al abrigo del aire; el iodo liberado se valoró con una solución recién preparada de tiosulfato de sodio 0,1 N, como indicador final de la reacción se usó engrudo de almidón.

4) Determinación de Ni^{81} : La muestra se atacó por alguno de los métodos ya descritos, a la solución obtenida se agregó 2 g de ácido tartárico y posteriormente se neutralizó con una solución de NaOH 0,1 M y luego se acidificó con gotas de ácido acético y se agregó una solución alcohólica al 1% de dimetilglioxima (7 veces el peso de la cantidad aproximada de níquel); se obtuvo así un precipitado flocculento de color rojo de dimetilglioximato de níquel, el cual se filtró en un crisol de Gooch. El precipitado fue secado durante 3 horas a 110°C - 120°C y luego se pesó.

5) Determinación de Co^{80} : Se pesó aproximadamente 0,2 g de muestra, la cual se atacó con ácido sulfúrico concentrado en caliente, hasta desaparición de humos blancos; el residuo se trató con 3 cm^3 de HCl 3 M y se agregó una solución recién preparada de 10 g de nitroso-beta-naftol en 100 cm^3 de ácido acético 50%, se dejó digerir el precipitado durante 3 horas y se lo secó y lo calcinó a 800°C . El residuo fue pesado como Co_3O_4 .

6) Determinación de Zn⁸⁰⁾: Se pesó aproximadamente 0,5 g de muestra, la cual fue atacada con ácido sulfúrico concentrado; el residuo fue tomado con 3 cm³ de ácido clorhídrico concentrado y se neutralizó cuidadosamente con hidróxido de amonio. Esta solución se calentó a ebullición y se agregó gota a gota 15 cm³ de solución al 1% de Hidrógeno fosfato de amonio; el precipitado obtenido se secó 1 hora en estufa y se pesó como Zn(NH₄)PO₄.

7) Determinación de Cu⁸⁰⁾: La muestra fue atacada con ácido sulfúrico concentrado en caliente, evaporando a sequedad y el residuo fue tomado con solución diluída de ácido sulfúrico; luego se agregó exceso de una solución alcalina de sulfito de sodio^{0,1N}. La solución resultante se enfrió y se valoró, agitando continuamente, con solución 0,1 M de KSCN. El punto final de la titulación se verificó usando como indicador ión férrico agregado en forma de alumbre correspondiente.

8) Determinación de Ag⁸⁰⁾: La muestra se atacó con ácido sulfúrico concentrado y se evaporó casi a sequedad, el residuo fue tratado con 50 cm³ de ácido nítrico al 1% y finalmente se agregó un ligero exceso de HCl 3 N. El precipitado se filtró en un crisol filtrante previamente tarado y se lavó con solución diluída de HCl.

El precipitado fue secado en estufa a 100°C-110°C.
Se peso como AgCl.

9) Determinación de K⁸³⁾: La muestra pesada se atacó con HCl concentrado en caliente y se agregó solución 0,1 N de NaOH hasta viraje de heliantina, luego se concentró lentamente la solución hasta reducir el volumen a 20 cm³, se agregó 1 cm³ de ácido perclórico al 60% y se evaporó hasta aparición de humos blancos; en ese momento se agregó 20 cm³ de agua y 1 cm³ más de ácido perclórico al 60%, se volvió a calentar hasta aparición de humos blancos.

Se enfrió la solución a 0°C y luego se le agregaron 15 cm^3 de etanol saturado de KClO_4 y que contenía $0,2\%$ de HClO_4 . Se dejó en reposo durante 30 minutos y luego se filtró a través de una placa G3. Se lavó el precipitado varias veces con solución alcohólica, se secó 2 horas en estufa a 120°C y se pesó como KClO_4 .

10) Determinación de Ca⁸⁰⁾: La muestra pesada, se disolvió en HCl 6 N y se llevó a 270 ml. Se calentó la solución y se agregó 30 ml de ácido oxálico 0,5M. El precipitado fue digerido 5 minutos sobre baño de agua; se enfrió rápidamente a 25°C y se agregó amoníaco 6 N, gota a gota hasta viraje de heliantina. El precipitado fue filtrado en un crisol filtrante, previamente tarado, y lavado varias veces con oxalato de amonio 0,01 M y por último con agua fría. Se secó durante dos horas en estufa a $105\text{--}110^{\circ}\text{C}$ y se pesó como $\text{Ca C}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$.

11) Determinación de estroncio⁸¹⁾: La muestra pesada se disolvió en 20 ml. de una solución de ácido sulfúrico 6 M y luego en un volumen igual de etanol. Se agitó y se dejó una noche en reposo y se filtró a través de un papel de poro fino y se lavó varias veces con una solución alcohólica al 50% que contenía unas gotas de ácido sulfúrico y finalmente con etanol puro. El precipitado, se secó y se calcinó durante una hora a 800°C . Se peso como SrSO_4 .

12) Determinación de bario⁸¹⁾: Se pesó la muestra y se disolvió en 20 ml. de HCl 6 M y se llevó a 200-300 ml. Se agregó un ligero exceso, unos mililitros de H_2SO_4 6 M y se dejó en reposo durante una hora sobre baño de agua. Se filtró sobre papel de poro fino y se lavó varias veces con solución sulfúrica al $0,5\%$ y finalmente con agua caliente. Se secó y se calcinó una hora, a 800°C . Se pesó como BaSO_4 .

13) Análisis de agua y deshidratación de muestras:¹⁶⁾ Cuando se procedió al análisis de agua de cualquier sustancia, se empleó una pistola secadora que consta de un tubo, en el cual se colocó la sustancia a secar, conectada por su boca esmerilada a una ampolla que contenía P_2O_5 dispersado con lana de vidrio, para aumentar su superficie.

Por una tubuladura se practicó el vacío en el aparato.

El tubo se introdujo en una camisa calentada en los vapores de un líquido elegido de tal manera que su temperatura de ebullición no provoca descomposición de la sustancia a secar.

La muestra fue pesada antes y después de la deshidratación en balanza analítica.

ESPECTROS DE INFRARROJO

TRATAMIENTO GENERAL PARA LOS ANIONES $M(CN)_5NO^{n-}$

Los pentacianonitrosilmetalatos pueden ser considerados como derivados de (mono) sustitución de los hexacianometalatos, los cuales, como se sabe, son de simetría octaédrica regular y pertenecen, por lo tanto, al grupo puntual O_h .

La representación irreducible correspondiente a una molécula o ión de fórmula general $X(YZ)_6$ y simetría octaédrica es la siguiente⁷⁵⁾:

$$\Gamma_{O_h} = 4 F_{1u} + 2 A_{1g} + 2 E_g + 2 F_{2g} + 2 F_{2u} + F_{1g}$$

De estas especies, sólo son activas en infrarrojo las triplemente degeneradas F_{1u} , dos de las cuales corresponden a sendos estiramientos antisimétricos de los enlaces X-Y e Y-Z, en tanto que las dos restantes pertenecen a deformaciones angulares.

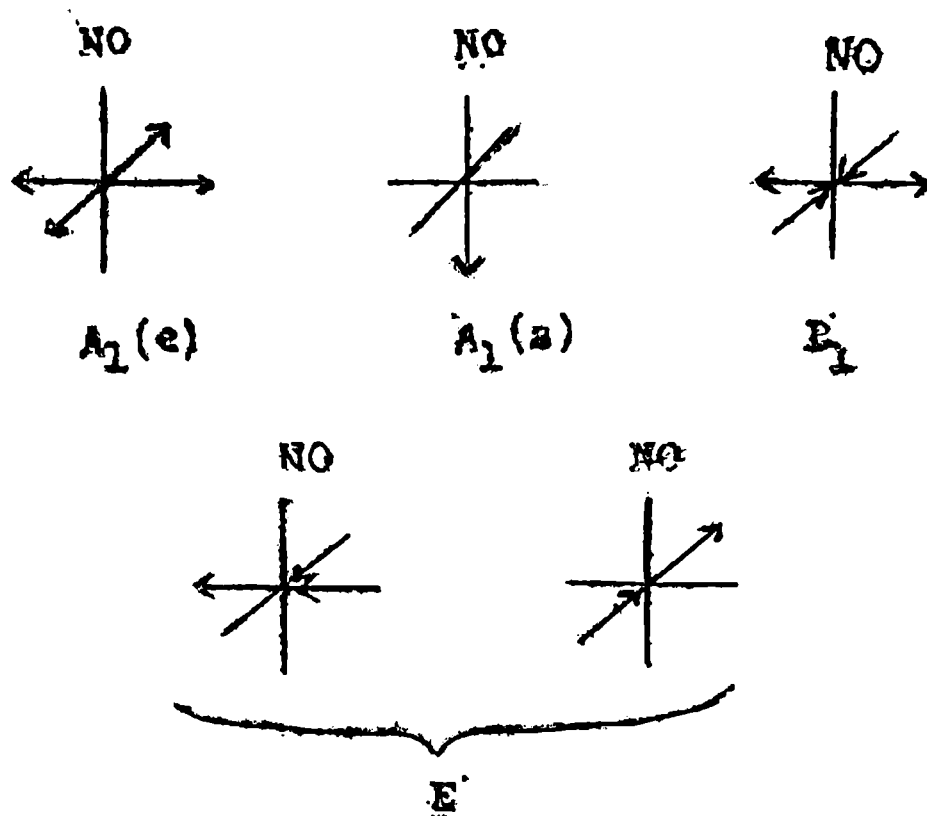
Por lo tanto, cabe esperar que en la zona de estiramiento C-N aparezca, para los hexacianometalatos, una única banda de absorción, lo que efectivamente ha sido comprobado experimentalmente en las sales cúbicas de estos aniones, en las cuales se mantiene la simetría propia del anión⁷⁰⁾.

El reemplazo de uno de los ligandos CN por NO cambia la fórmula del anión $M(CN)_5NO^{n-}$ y la simetría correspondiente, en principio, de O_h a C_{4v} .

En realidad, la sustitución en cuestión trae aparejado un cambio adicional en la simetría de los aniones pues se ha comprobado por lo menos en dos casos que por efecto del grupo NO los ligandos CN ecuatoriales se salen del plano plegándose en forma de sombrilla en sentido opuesto al del grupo NO.

Esta disminución de simetría del anión da lugar a 5 vibraciones fundamentales de estiramiento del grupo CN, las cuales se esquematizan en la siguiente figura¹²⁹⁾

Figura 1



Esas cinco vibraciones son todas activas en Raman, pero en infrarrojo solamente lo son las de las especies A_1 (axial) y E; de estas, la banda de absorción correspondiente al modo E debe ser más intensa que la del modo A_1 (axial), ya que este último involucra únicamente el estiramiento del grupo CN polar, mientras que el modo E es originado por los cuatro ligandos ecuatoriales.

Si los ligandos ecuatoriales estuvieran en un plano el modo A_1 correspondiente debería ser inactivo pues corresponde al estiramiento simétrico simultáneo de los cuatro ligandos, sin cambio del momento dipolar, sin embargo, en el caso en que esos no se ubiquen en el mismo plano, la vibración produce un cambio efectivo del momento dipolar del conjunto y, por lo tanto, se puede esperar que se haga activa en infrarrojo; la intensidad de la banda así producida habrá de depender lógicamente del grado en que los ligandos ecuatoriales se desvíen del plano.

El modo B_1 , que como ya se ha mencionado es inactivo en infrarrojo para el ión aislado puede activarse por efecto de una menor simetría del sitio que ocupa el anión en el retículo cristalino y/o por acoplamientos interiónicos.

Cabe esperar entonces que para los aniones aislados de fórmula general $M(CN)_5NO_2^{n-}$ de simetría C_{4v} (bipirámide tetragonal) aparezcan 2 o 3 bandas correspondientes a los modos de estiramiento CN, además, lógicamente, de la banda asociada al estiramiento NO.

Además de los modos ya citados, en la zona comprendida entre 700 y 600 cm^{-1} aparecen invariablemente en todos los pentacianonitrosilmetalatos dos bandas relativamente débiles de las cuales, con la excepción del nitroprusiato de cobre, la de frecuencia superior presenta mayor intensidad.

Por medio de datos de polarización de infrarrojo y Raman¹⁵⁾⁴⁰⁾ por sustitución isotópica con ^{15}N ⁶⁴⁾ se determinó que la banda situada a mayor frecuencia corresponde a la deformación M-N-O, en tanto que la restante fue asignada al estiramiento M-N.

Las vibraciones originadas por el estiramiento M-C y por la deformación M-CN se sitúan entre 500 y 250 cm^{-1} que es indudablemente una región de considerable complejidad, aumentada por las bandas libracionales del agua.

Las bandas ^{ubicadas} en esa región y asignadas al anión por diferentes autores no son siempre consistentes. La controversia sobre el asignamiento de las bandas en esta región tienen como base de comparación los efectos de los hexacianometalatos. En efecto, algunos autores admiten el asignamiento dado por Jones⁹⁰⁾ quien asigna al estiramiento M-CN valores de frecuencia más altos que para el estiramiento M-C en complejos cianurados⁹⁸⁾.

No obstante, otros autores prefieren la asignación opuesta por Nakagawa y Shimanouchi⁹⁷⁾. Sin embargo, ambos tipos de vibración están más o menos acopladas y, por lo tanto, el asignamiento de cada banda a un modo definitivo es solamente de importancia relativa.

En base a lo expuesto en este trabajo se ha preferido no asignar bandas en esta región de modos definitivos.

Los modos correspondientes a las deformaciones C-M-C₂ y C-M-N se manifiestan debajo de 250 cm^{-1} , fuera del rango de los espectrofotómetros usados en este trabajo.

En un entorno de simetría elevado como es el que se presenta en las sales cúbicas derivadas de estos aniones, puede esperarse, en principio, el mismo número de bandas que para el anión aislado, pues no deberían manifestarse otros efectos que no fueran los originados por la simetría del anión.

En los espectros de infrarrojo de las sales cúbicas estudiadas se observan no más ^{de} dos bandas asociadas a la vibración de estiramiento CN, cuyas frecuencias se encuentran en $2150 \pm 50\text{ cm}^{-1}$, de las cuales una es mucho más intensa que la otra, ellas pueden ser asignadas respectivamente, a los modos E y A₁ axial, aunque las intensidades relativas no sean exactamente iguales a la relación 4:1 esperada.

A continuación de las bandas de estiramiento CN, aparece en los espectros una banda muy intensa ubicada entre valores que varían desde $1950 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ en los pentaciano-nitrosilferratos (II) hasta $1650 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ en los pentaciano-nitrosilcromatos (I), que corresponde al estiramiento (A₁) del enlace NO.

En cristales de menor simetría que la cúbica pueden esperarse desdoblamiento adicionales de las bandas y/o activación de modos originalmente prohibidos en el ión libre.

En estos casos, la interpretación de los espectros y la asignación de bandas se realiza empleando 2 métodos que se diferencian por el enfoque del problema y por la generalidad de las soluciones que proporcionan. El método de Halford⁹⁾, que se conoce con el nombre de análisis de la simetría de sitios ("Site symmetry analysis"), encara el problema de la activación y el desdoblamiento de modos (bandas) de vibración desde un punto de vista puramente estático, pues considera como única responsable de esos efectos a la diferencia entre la simetría de las posiciones

ocupadas por los componentes poliatómicos en un cristal y la propia interna de esos componentes ¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾.

Un segundo método para realizar el estudio de las vibraciones en sólidos, desarrollado por Bhagavantam y Venkatarayudu ¹³⁾¹⁴⁾ y conocido como análisis por grupo factor ("Factor Group Analysis") tiene en cuenta las interacciones entre todos los componentes de la celda unitaria ⁴³⁾

De esta forma es posible interpretar las vibraciones moleculares en un sólido cristalino, según lo propuesto por Horning ¹⁰⁾, las correlaciones pertinentes entre el grupo puntual del ión libre y la simetría del sitio ocupado por el mismo en el cristal, y luego entre esta y el grupo factor correspondiente ¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾ se analizará y discutirá más adelante con más detalle, en los casos particulares.

COMPORTAMIENTO VIBRACIONAL DEL AGUA EN CRISTALES
INORGANICOS

El estudio espectroscópico del agua en cristales ha sido y es objeto de continuados estudios dada la enorme importancia que el agua tiene generalmente sobre las propiedades de los cristales que la contienen.

A pesar de que se dispone de muchos y muy diversos resúmenes y puesta a punto sobre el tema ⁴³⁾⁸⁶⁾¹¹⁴⁾¹⁵⁶⁾. Se ha considerado conveniente hacer aquí un nuevo tratamiento unificado y ordenado en función creciente del grado de complejidad del problema y sobre el comportamiento vibracional del agua como monómero, dímero y polímeros superiores en cristales comparables con los que han sido objeto del presente trabajo.

Para comenzar, conviene recordar que el agua se presenta en cristales inorgánicos en tres formas, a saber: agua reticular, agua coordinada y agua zeolítica. La separación entre estos tipos no es de ninguna manera absolutamente definida.

Se entiende por agua reticular al agua intercalada en la red cristalina y que es imprescindible para mantener la estructura del cristal. Este agua está retenida en la red por interacción con los cationes y/o aniones a través de fuerzas electrostáticas ^Y también por formación de puentes de hidrógeno ⁴³⁾.

En ciertos casos se distingue como tipo separado el agua que liga a aniones como ocurre en los hidratos del sulfato de cobre y posiblemente en los de Fe y Zn.

El agua coordinada es el agua que se liga fuertemente a los cationes formando complejos definidos, y que muy generalmente forma también puentes de hidrógeno con los aniones.

Chidambaran y col ¹⁴⁷⁾ han hecho una clasificación muy útil de las moléculas de agua en cristales (con sus átomos de hidrógeno afectados a puentes) en base a la disposición

y modo de interacción de los pares electrónicos del oxígeno con cationes o átomos de hidrógeno de puentes.

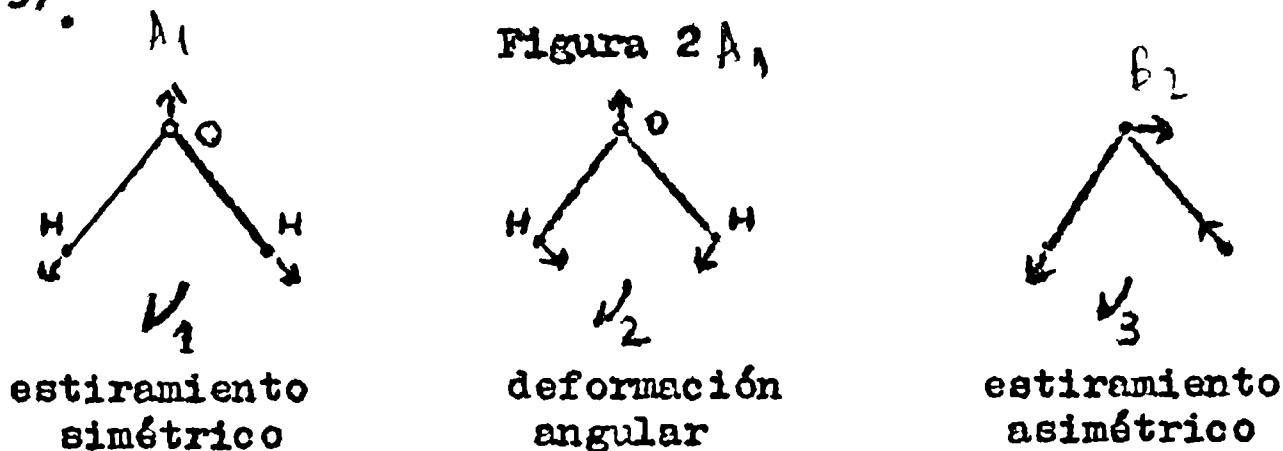
El agua zeolítica es la que ocupa cavidades o canales con acceso directo desde el exterior del cristal y que es retenida por fuerzas de adsorción determinadas por la estructura superficial de esas cavidades¹²¹⁾.

La magnitud de la interacción del agua con sus vecinos en cristales inorgánicos es, por ende, muy variada y por ello puede esperarse situaciones muy diversas, desde moléculas muy poco afectadas y comparables en cierto modo con el agua en forma de vapor o en soluciones muy diluidas en solventes inertes, hasta moléculas muy alteradas en sus propiedades estructurales y particularmente en las espectroscópicas.

Como base para la discusión del comportamiento espectroscópico del agua en los cristales tratados en este estudio es muy conveniente considerar primeramente su contacto en matrices inerte rígidas y suficientemente diluidas como para asegurar que el agua se encuentre como monómero.

En estas matrices, las interacciones del agua con los vecinos pueden ser consideradas como muy pequeñas.

Pero antes de entrar directamente en ese tema, es oportuno recordar los modos normales de vibración de la molécula de agua. Esos modos se ilustran en la figura siguiente⁴³⁾.



Para la molécula de agua libre en el vapor, las frecuencias son:

ν_1 estiramiento simétrico:	3657 cm^{-1}
ν_2 deformación angular :	1595 "
ν_3 estiramiento asimétrico:	3756 "

Para las moléculas de D_2O (g) y HDO (g) las funciones asignadas son las siguientes

	D_2O		DOH
estir. simétrico	2671	estir. OD	2727
deform. angular	1178	def. angular	1402
estir. antisim.	2788	estir. OH	3707

Se cumple:

$$\text{para } \nu_3 \quad \frac{\nu_3 D_2O}{\nu_3 H_2O} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad ; \quad \text{para } \nu_1 \text{ y } \nu_2 \quad \frac{\nu_1 D_2O \pm \nu_2 D_2O}{\nu_1 H_2O \pm \nu_2 H_2O} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

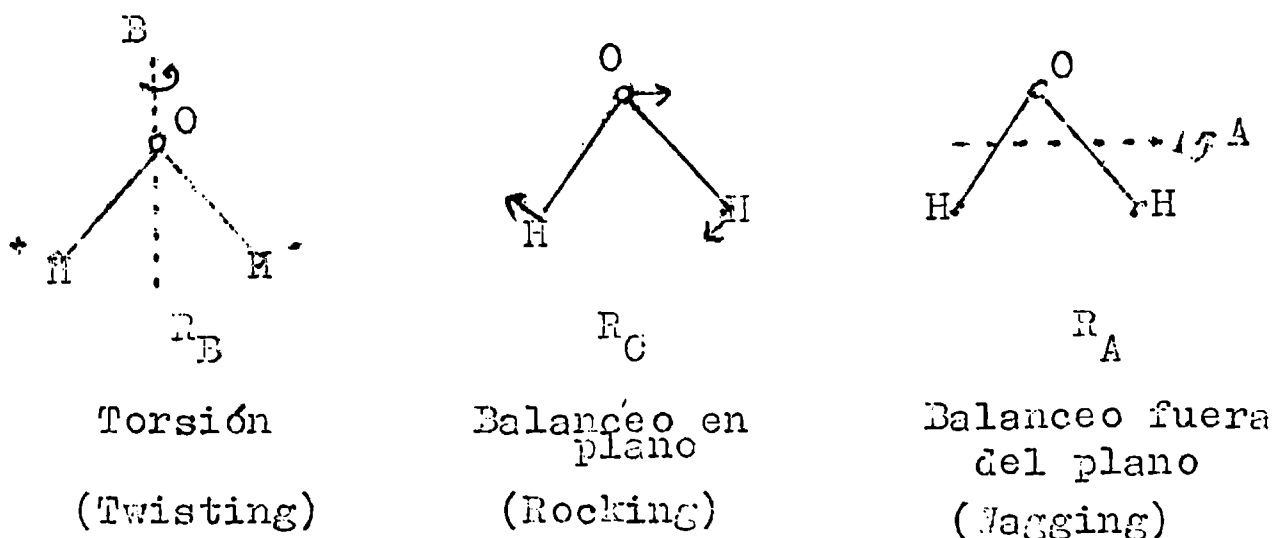
Los movimientos de rotación se producen también en el agua aislada en matrices de gases nobles a temperaturas de 20°K o inferiores, manifestándose directamente como bandas de rotación pura¹²³⁾ y superponiéndose también tanto a las vibraciones de estiramiento como de deformación angular^{124) 125) 126) 127)}.

En matriz de nitrógeno la estructura rotacional no aparece^{128) 130)} aunque se observan bandas atribuidas a libración, es decir a rotaciones restringidas de poca amplitud que se comportan como vibraciones.

El comportamiento diferente del agua en las matrices de gases nobles y de nitrógeno está determinado por las diferencias en la naturaleza y en la estructura de las respectivas redes cristalinas.

Los modos libracionales esperados para el agua se ilustran en el esquema siguiente:

Figura 3



De esos movimientos sólo son activos en infrarrojo o Raman los de balanceo. De esos modos, Miyazawa¹²⁹⁾, idéntico al R_A como responsable de la banda observada en 218 cm^{-1} ¹²⁹⁾_A en matriz de nitrógeno.

A partir de esa frecuencia, Miyazawa calculó los siguientes valores para las restantes frecuencias de libraciones del agua:

TABLA I

	$R_A(\nu_A)$	$R_B(\nu_B)$	$R_C(\nu_C)$
H_2O	218	231	226
D_2O	146	164	157

En la tabla se incluye también los valores calculados para las libraciones del D_2O en la matriz de nitrógeno.

La libración alrededor del eje C aparentemente se observa para H_2O como una inflexión mal definida ubicada en aproximadamente 230 cm^{-1} . La menor intensidad de esa segunda banda con respecto a R_A está de acuerdo con la teoría que predice que la relación de intensidades entre los modos R_A y R_C debe ser igual a 2,7.

Además de las bandas debidas a las rotaciones restringidas, se espera también bandas debidas a traslaciones limitadas, que en la matriz se comportan como vibraciones (movimiento de vaivén).

Las frecuencias de vibraciones de estiramiento y deformación angular del agua en las matrices mencionadas no difieren mayormente de las observadas en fase gaseosa como se puede apreciar en el siguiente cuadro comparativo:

TABLA II

	VAPORES ⁴³⁾	MATRIZ		Soluc. Cl_4^C	Vacio
		A_r ¹²⁶⁾	N_2		
ν_3	3756	3733	3725	3715	3710 ¹³²⁾
ν_1	3657	3619	3627	3614	3619
ν_2	1595	1590	1600	-	-

En ese cuadro se han incluido también las frecuencias de vibraciones del agua, como monómero, en solución diluída de tetracloruro de carbono y a temperatura ambiente. La interacción del agua con este solvente es despreciable debido a su carácter no polar, lo que se traduce en la aparición de prominentes ramas rotacionales en las bandas de vibración,¹³³⁾ y en los elevados valores de las respectivas frecuencias.

Pruebas adicionales de la escasa magnitud de la interacción del agua con el CCl_4 lo da, por un lado, la absorberencia integrada (o la derivada del momento dipolar de la transición), la que en ese solvente es prácticamente igual a la del agua en estado de vapor, a pesar de las diferencias en los valores de las relaciones entre las absorberencias molares máximas (ϵ_3/ϵ_1) y por otro la estructura rotacional de las bandas que también se observa en cierta forma en el CCl_4 .

En cristales inorgánicos se dan casos en los que la interacción del agua con su entorno es muy débil. En el berilo, por ej. para el agua alojada en los sitios de tipo I (agua retenida en los canales característicos de la estructura de ese cristal y retenida por sus puentes de hidrógeno simétricos y muy débiles); las frecuencias características son: $\nu_3 = 3694$, $\nu_1 = 3555$ y $\nu_2 = 1595$.

Inclusive a ambos lados de ν_3 aparecen sendas líneas que se originan (suma y diferencia) de ν_3 con una rotación restringida (libración cuya frecuencia es de 170 cm^{-1})¹⁴⁰⁾.

Cuando las interacciones entre las moléculas de agua y su entorno se hacen significativas es de esperar que se produzcan modificaciones mas o menos sensibles en las propiedades de las moléculas de agua; esta situación, con mayor o menor intensidad es la que se da en general con los hidratos. La gradación depende, naturalmente, del tipo de agua y de la naturaleza del cristal. Pero antes de entrar a considerar detalladamente el comportamiento del agua en esos casos, conviene hacer notar que en los hidratos de

complejos cianurados son característicos los elevados valores de las frecuencias de estiramiento del agua, lo que indica que las interacciones en esos cristales son débiles.

Al respecto, se ha señalado que en el nitroprusiato de sodio dihidratado las frecuencias de estiramiento medidas están entre las más altas observadas en hidratos.

En ese cristal, el agua está ligada por un puente de hidrógeno muy débil con un grupo CN, quedando su otro átomo de hidrógeno prácticamente libre. Las respectivas frecuencias de estiramiento OH son: $\nu_{\text{OH libre}} = 3625 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{OH ligado}} = 3545 \text{ cm}^{-1}$. La deformación angular aparece como un triplete con máximo en 1617 cm^{-1} (el desdoblamiento se debe a interacción vibracional entre las moléculas de agua).

Como se verá en el capítulo II de este trabajo, en los demás nitroprusiatos alcalinos y alcalino-térreos se da también esa circunstancia, siendo la mayor frecuencia de ese tipo observada dentro de esos grupos, la de la banda más alta de la sal de potasio monohidratada (3648 cm^{-1} contra 3625 en la sal de sodio dihidratada).

Pero en este trabajo se han observado todavía frecuencias de estiramientos mayores, aunque ya para agua que puede considerarse como de tipo zeolítico, en los nitroprusiatos de metales de transición bivalentes. Se trata de agua alojada en los cubos elementales (octantes) de la celda unidad.

Las interacciones entre la molécula de agua y los restantes componentes de los hidratos pueden clasificarse en los siguientes tipos: a) electrostáticas, debidas al momento dipolar permanente y a la polarizabilidad de la molécula, b) covalentes (por intermedio de los pares de electrones libres sobre el oxígeno y c) por puentes de hidrógeno en los que la molécula puede tomar parte como donante y/o aceptor. Generalmente se dan combinaciones de esos efectos.

En todos los casos debe esperarse que a consecuencia de esas interacciones resulten afectadas las constantes de fuerza características de la molécula o, lo que es lo mismo, sus parámetros geométricos (distancias de unión O-H y ángulo HOH)

Por otro lado se introducen también restricciones en las rotaciones y traslaciones de la molécula, que deben haberse obviamente mucho más importantes que en las matrices inertes.

Abramov y col¹³⁵⁾ entre otros, calcularon la dependencia de las frecuencias de vibración del agua con la variación de las constantes de fuerza. Como era de esperar, solo obtuvieron efectos notables en relación con las de estiramiento y de deformación, y apenas efectos menores, con las de interacción.

Para el agua afectada simétricamente en sus dos uniones O-H, es decir que conserva la simetría C_{2v} , se han establecido correlaciones lineales entre las frecuencias ν_1 y ν_3 . Glew y Rath¹³⁴⁾, por ejemplo, hallaron para el agua en solventes orgánicos la siguiente relación:

$3657 - \nu_1 = 0,8285 (3756 - \nu_3)$, la que es muy similar a una encontrada previamente por Schiffer y Horning¹³⁶⁾ para el agua no distorsionada en hidratos cristalinos y también en solventes orgánicos.

La relación de Glew y Rath es, inclusive, aplicable al hielo, para el cual (a -50°C) (los citados autores han conseguido poner en evidencia en el macizo de absorción de la zona alta del espectro, tres bandas (una inflexión bien marcada y dos picos nítidos) que han sido atribuidos a ν_3 (3300 cm^{-1}), ν_1 (3220) y $2\nu_2$ (3150 cm^{-1}) (estas dos últimas en resonancia de Fermi) respectivamente.

La relación en cuestión permite predecir la coincidencia de ν_1 y ν_3 en 3188 cm^{-1} , frecuencia que corresponde a puentes de hidrógeno medianamente fuertes. (86)114)

La variación de la constante de deformación afecta fundamentalmente, como era de esperar, solo a la vibración de deformación.

La banda correspondiente se desplaza en definitiva hacia frecuencias más altas con la formación y refuerzo de los puentes de hidrógeno, debido a que el valor de la constante de fuerza respectiva se incrementa con la rigidez de la molécula ⁸⁷⁾.

Las pendientes de las curvas de estiramiento, según Abramov., indican, por otra parte, que en el caso de la variación simétrica de la fuerza de los enlaces son de esperar bandas anchas tanto para ν_3 como para ν_1 , por lo sensibles que son las dos curvas a la variación de la constante de fuerza, mientras que en el caso asimétrico, ν_3 debería dar una banda angosta.

La deformación del ángulo H-O-H tiene mucha menor importancia en el ensanchamiento de esas bandas, y tampoco influye mayormente la agitación (vibración) térmica dado que el ancho de las bandas no cambia mucho con la temperatura. ⁹⁷⁾

El ensanchamiento de las bandas de estiramiento del agua puede ser atribuido en principio a las vibraciones de las constantes de fuerza de los enlaces O-H o, lo que es equivalente, al alargamiento de las uniones provocado por la interacción de la molécula de agua con su entorno por la formación de puentes de hidrógeno y/o por efectos electrostáticos o covalentes.

De cualquier manera, son también válidos para este caso los argumentos que se dan en general para explicar el ancho característico de las bandas de estiramiento en puentes de hidrógeno. ⁸⁶⁾¹¹⁴⁾

Además de provocar el ensanchamiento comentado, es sabido que la formación de un puente de hidrógeno causa un aumento notable de la absorbencia integrada de los modos de estiramiento, debido a la modificación que se produce en el valor del momento dipolar ¹³⁴⁾.

El área total de las bandas ν_1 y ν_3 del agua en solventes orgánicos dada por la suma $\omega_3 \cdot \epsilon_3 + \omega_1 \cdot \epsilon_1$, cuando las bandas están resueltas, o por $\epsilon_{13} \cdot \omega_{13}$ cuando no se da tal resolución (expresiones que ^{son} medidas de la derivada del momento de la transición está relacionada con ν_3 por la expresión¹³⁴⁾

$$\epsilon_3 \omega_3 + \epsilon_1 \omega_1 = 131,3 (3756 - \nu_3)$$

(ó $\epsilon_{13} \omega_{13}$)

Se refirma así numericamente el concepto del aumento de la(s) banda(s) de estiramiento con la fuerza de los puentes de hidrógeno. En esas expresiones, ω representa al semiancho de banda y ϵ , como se dijo, a la absorbencia molar en el pico o máximo de la banda.

Para el agua ligada simétricamente con aceptores de hidrógeno orgánicos débiles y para el agua en fase vapor se ha encontrado una buena concordancia en los valores de $dA/d\nu$ medidos por las áreas de las bandas a pesar de las diferencias en las estructuras rotacionales de las bandas y en los valores relativos de las absorbencias molares máximas para ν_3 y ν_1 . (ϵ_3/ϵ_1)¹⁶³⁾.

En los casos de interacción débil el máximo en ϵ se da cerca de ν_3 , mientras que para interacciones mayores el máximo se desplaza hacia ν_1 , cumpliéndose:

$$\epsilon_1/\epsilon_3 = 0,276 + 0,00263 (3756 - \nu_3)$$

En otros términos, la forma del macizo de absorción por estiramiento depende de la fuerza de los puentes de hidrógeno.

Ejemplos ilustrativos de esta última relación y de las citadas anteriormente, se encuentran, en el trabajo de Glew y Rath¹³⁴⁾ y en el de Burneau y Corset.¹³²⁾

Para el agua afectada asimétricamente en sus enlaces OH se espera, como se dijo anteriormente, para ν_3 una banda angosta y de frecuencia próxima a la del vapor o en solución en solvente inerte y para ν_1 una banda ancha, intensa y de frecuencia mucho menor.

Esta última banda ν_1 , puede ser y comparada con la única

del estiramiento OH en DOH, la que al formarse puentes de hidrógeno se intensifica y desplaza a frecuencias bajas. Entre la intensidad y la frecuencia del máximo se cumple la relación ν_{OH}^{34} .

$$\epsilon_{\nu_{OH}} = 66,3 (3707 - \nu_{OH})$$

Como caso extremo de asimetría tenemos el agua con uno de sus grupos OH libres y el otro ligado a una base por puente de hidrógeno. Tal situación se da, por ejemplo, en los sistemas ternarios: solvente-inerte-agua-base, con los dos últimos componentes a baja concentración. En tal caso, se admite que el agua y la base aceptora de hidrógeno forman un complejo equimolecular (1:1). Para el sistema CCl_4-H_2O -piridina, se tiene por ejemplo:

$$\nu_{OH \text{ libre}} = 3674 \text{ cm}^{-1} \text{ (banda estrecha)}$$

$$\nu_{OH \text{ ligado}} = 3400 \text{ cm}^{-1} \text{ (banda ancha)}$$

También sería ese el caso del agua adsorbida en ciertas zeolitas, en las que, para pequeñas cantidades de agua en las cavidades, se admite que la molécula de agua está ligada a un catión intercambiable por su átomo de oxígeno, y por uno de sus hidrógenos a un átomo de oxígeno o ión óxido de la red cristalina de la zeolita, quedando su otro átomo de hidrógeno libre⁹¹⁾.

En la zeolita Li X, por ejemplo, las frecuencias medidas son:

$$\nu_{OH(\text{libre})} = 3720 \text{ cm}^{-1} \text{ (banda estrecha) y } \nu_{OH(\text{ligado})}$$

$$= 3400 \text{ cm}^{-1} \text{ (banda ancha) además de } 2\nu_{\alpha} = 3250 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{y } \nu_{\delta} = 1643 \text{ cm}^{-1}$$

Los espectros que se obtienen en esos dos sistemas (orgánico, ternario, zeolitas) son, por ende, muy parecidos entre sí¹³²⁾.

También son esos espectros muy similares a los del agua en ciertos nitroprusiatos de transición (nitroprusiatos de Fe (II), Co(II) y Ni(II) que fueron ya mencionadas anteriormente en relación con los elevados valores del estiramiento OH. Esos nitroprusiatos serán discutidos en detalle en el capítulo II.

En lo que se refiere a las libraciones del agua ligada por sus átomos de hidrógeno, Cross y col.¹³⁸⁾ encuentran, después de hacer diversas simplificaciones que la frecuencia de rotación impedida es independiente del eje de rotación y que su valor, para el caso O...H-O-H...O debe ser aproximadamente igual a 570 cm^{-1} .

Para el agua reticular en cristales iónicos inorgánicos se encuentra una banda precisamente en esa zona del espectro, pero además aparece una segunda a frecuencia algo menor, cerca de los 400 cm^{-1} . La primera de esas bandas se asigna a ν_c , mientras que la de menor frecuencia a ν_a .¹³⁹⁾

Inclusive, puede aparecer todavía una tercera banda a menor frecuencia que las anteriores relacionable con el modo ν_b (twisting) que debería ser inactiva en IR¹⁴⁰⁾.

Es evidente que en el cristal la situación es distinta a la ideal y muy simplificada que le sirvió a Cross y col.¹³⁸⁾, para sus cálculos los que, como se dijo en el párrafo anterior, predicen una sola banda de ese tipo.

Es importante señalar como una característica dis-

tintiva de las bandas debidas a modos libracionales del agua reticular, la sensibilidad de sus intensidades a las variaciones de temperatura (aumento notable de la intensidad con la disminución de la temperatura).

Por otra parte, en la deuteración las frecuencias respectivas se deben reducir en $1/\sqrt{2}$.

Las posiciones de esas bandas dependen, como es de esperar de la fuerza de los puentes de hidrógeno.

Para el $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se tiene, por ejemplo¹³⁹⁾

tipo de agua	ν_c	ν_a
Cl...H-O-H...Cl	560	410
O...H-O-H...Cl	690	520

También las bandas de rotación, como las de traslación, son muy sensibles a la temperatura, pero no así a la deuteración, pues en los modos de traslación la molécula se mueve en conjunto y su masa sólo varia en 11% con la deuteración, mientras que en las rotaciones los que se mueven son fundamentalmente los átomos de hidrógeno (o deuterio).

Los efectos comentados, hasta aquí, dependen fundamentalmente de la asociación del agua con bases a través de sus átomos de hidrógeno; considerando ahora las interacciones de la molécula de agua por el lado del oxígeno, se debe tener en cuenta que pueden producirse por simple efecto electrostático o con contribución covalente, o por formación de puentes de hidrógeno.

En el caso de la interacción electrostática puede decirse que los grupos OH son polarizados por el campo que actúa sobre la molécula provocado por ejem-

plo por un catión siendo repelidos los átomos de hidrógeno y atraídos los electrones con lo que la unión OH se debilita, además de acrecentar su momento dipolar por inducción¹³⁷⁾.

La polarización no se produce solamente por interacción electrostática entre la molécula de agua y el polarizante, sino que también hay que considerar la interacción covalente que se origina en la eventual coordinación del oxígeno del agua, a través de sus pares electrónicos libres con orbitales vacantes en el polarizante (aceptor).

Al debilitarse la unión O-H, disminuye consecuentemente la frecuencia de estiramiento; por otra parte, el aumento de la capacidad dadora de hidrógeno incrementa la fuerza de los puentes que se forman con las bases (aceptores de H) que pueden estar presente en el cristal y originar así, el desplazamiento de las bandas de estiramiento hacia frecuencias menores.

Para el agua coordinada a cationes, las bandas de estiramiento OH caen en la zona del espectro comprendida entre 3000 y 3500 cm^{-1} 75).

La posición de esas bandas dependen del efecto polarizante del catión, antes de que de su naturaleza¹²¹⁾ 149) y también del entorno que rodea al ión complejo (es decir, del tipo de anión y eventualmente de la presencia de moléculas adicionales de agua), debido a la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno.

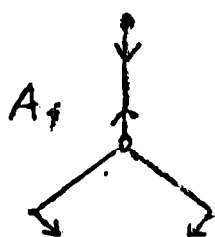
Como ilustración de esos efectos, se reproduce una tabla tomada por Brun¹²¹⁾, que da la frecuencia de estiramiento OH del agua en diversos casos:

	ν_{OH}	$\Delta\nu$
H ₂ O gas	3750	
H ₂ O liq.	3420	330
M-H ₂ O...OClO ₃ ⁻	3530	220
M-H ₂ O...OSO ₃	3280	470
M-H ₂ O...OH ₂	3440	310
Ca-H ₂ O...OClO ₃ ⁻	3660	90
Ca-H ₂ O...OSO ₃ ²⁻	3490	260
Ca-H ₂ O...OH ₂	3590	160

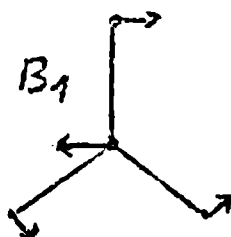
M = Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺

La deformación angular HOH₂ cae poco por encima de 1600 cm⁻¹ y la deformación MOH₂ en el intervalo 600 - 1000 cm⁻¹. Por último la torsión alrededor del eje A, ha sido encontrada en general por debajo de los 600 cm⁻¹ (75).

Los modos de deformación mencionados pueden ser representados por los esquemas siguientes, en los que se incluyen las correspondientes frecuencias calculadas por Sarberri y Furlani en base a un modelo electrostático muy simple, que considera al ión metálico y a los átomos de oxígeno e hidrógeno como cargas puntuales de valores $n +$ (carga del ión) $1 -$ y $0,5 +$ respectivamente.



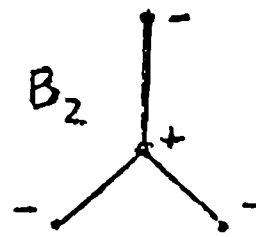
$$\nu_3 = 1673 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_5 = 900 \text{ cm}^{-1}$$

(Pr)

31



$$\nu_6 = 768 \text{ cm}^{-1}$$

(Pw)

Los valores así calculados son algo más elevados que los medidos experimentalmente, y particularmente en el caso de ρ_{ω} .

Mejor aproximación han obtenido Nakagawa y Shimano-
⁶²⁾nouchi haciendo un cálculo de coordenadas ^{NORMALES} para el ión completo $(M(H_2O)_m)^{n+}$ ($m = 4, 6$).

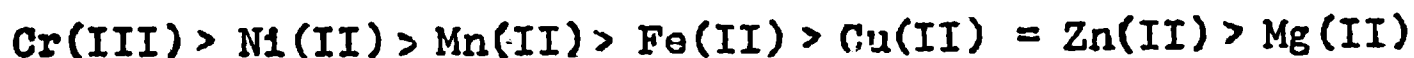
Como ejemplos, se dan a continuación algunos valores tomados ^{de} por Nakagawa y Shimano-⁶²⁾nouchi.

TABLA III

	$\rho_r(H_2O)$		$\rho_{\omega}(H_2O)$		ν_{M-O}	
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
$Cr(H_2O)_6Cl_3$	800	823	541	548	490	483
$(Ni(H_2O)_6)SiF_6$	-	752	645	636	405	404
$(Ni(D_2O)_6)SiF_6$	-	560	450	496	384	384
$Mn(H_2O)_6SiF_6$	655	658	560	572	395	395
$(Cu(H_2O)_4)SO_4 \cdot H_2O$	887	870	535	531	440	442
$(Zn(H_2O)_6)SO_4 \cdot H_2O$	855	620	541	547	364	364
$(Zn(D_2O)_6)SO_4 \cdot D_2O$	467	469	392	429	358	342

Las libraciones a diferencia de los estiramientos resultan ser sensibles a la naturaleza del catión.

La relación ρ_r/ν_{M-O} , queda siempre entre 0,5 y 0,6, lo que se interpreta como prueba de la relación estrecha que se supone existe entre las frecuencias de libración y de estiramiento de coordinación. Las constantes de fuerza correspondientes a este último estiramiento varían en el orden:



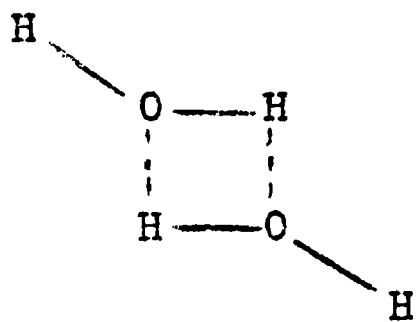
es decir que decrecen en el orden que disminuye el grado de covalencia entre metal y oxígeno.

Cabe destacar que las libraciones para el agua coordinada aparecen a frecuencias más altas que para el agua reticular.

Hasta ahora hemos considerado exclusivamente el comportamiento espectroscópico del monómero agua en cristales, resta ahora tratar el dímero y polímeros superiores que pueden darse tanto dentro del agua de tipo estructural como zeolítico.

Como antes, conviene primero hacer una breve referencia a los conocimientos actuales sobre esos polímeros aislados en matrices o soluciones inertes, para luego considerarlos en relación con cristales inorgánicos.

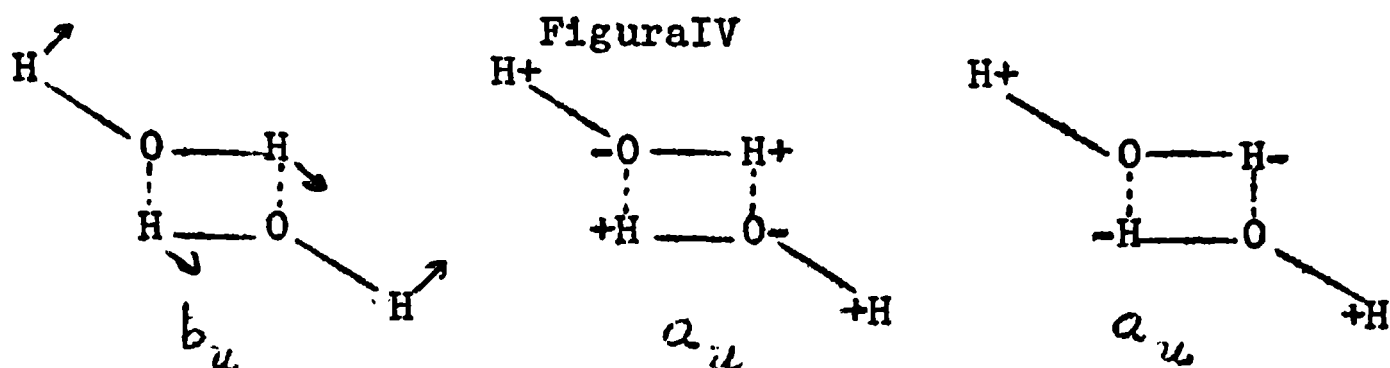
Van Thiel y col¹²⁸⁾ en sus espectros de agua atrapada en matriz de nitrógeno asignan las bandas observadas en 3691, 3546 y 1620 cm^{-1} al dímero cíclico de la estructura;



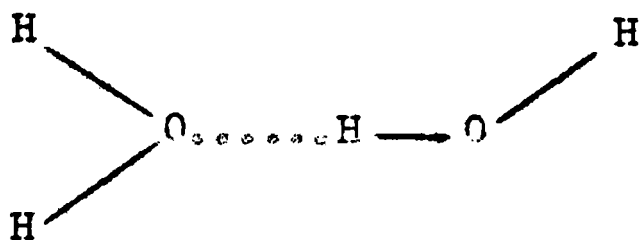
atribuyendo la de frecuencia más elevada a estiramiento de los grupos OH terminales.

El dímero cíclico del agua ha sido identificado también en soluciones diluidas de CCl_4 a 25°C , habiéndose observado en ese caso sólo dos bandas en la zona de los estiramientos, ubicados en 3693 y 3552 cm^{-1} , lo que ha sido interpretado precisamente como debido a una estructura cíclica¹³³⁾

Miyazawa¹²⁹⁾ asigna la banda observada en 243 cm^{-1} para el agua en matriz de nitrógeno a 20°K , a uno de los modos a_u de deformación del anillo del dímero. Los modos de baja frecuencia esperables para el anillo son:



Recientemente, Tursi y Nixon¹⁴¹⁾ han asignado al dímero del agua un número mayor de bandas (en matriz de nitrógeno), lo que justifica al dímero, en lugar de la estructura cíclica antes postulada, la abierta esquematizada a continuación:

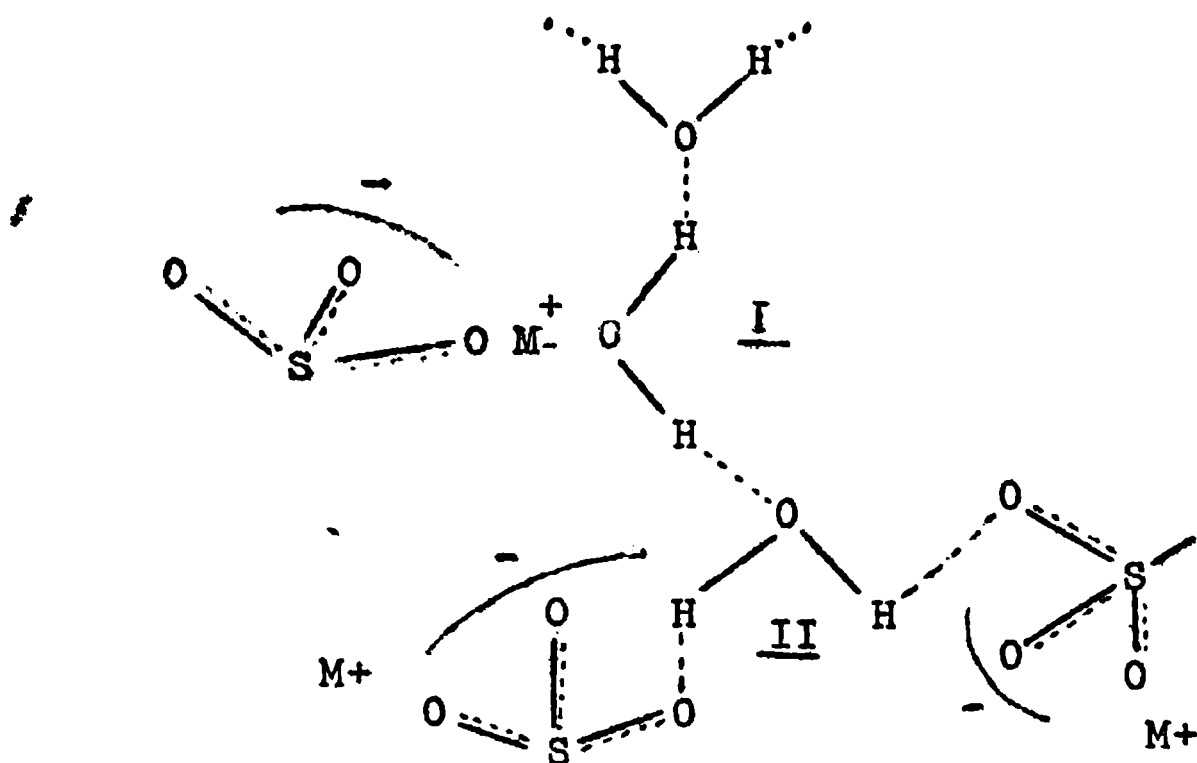


Las frecuencias en $3714,4$, $3697,7$ y $3625,6$ son asignadas a los grupos OH terminales (libres) y la banda ubicada en $3547,5$ al OH afectado al puente de hidrógeno. Las correspondientes frecuencias de deformación serían $1600,3\text{ cm}^{-1}$ (grupos libres) y $1618,1\text{ cm}^{-1}$ (HOH..O).

Naturalmente, que al ligarse a otros componentes de un cristal las frecuencias del dímero deben ser de la misma forma que el monómero.

Zundel, por ejemplo, analiza el comportamiento del agua en membranas de sales poliestersulfónicas y para cierto grado de hidratación interpreta sus observaciones en base a moléculas de agua ligada de la manera ilustrada en la figura siguiente:

Figura V



El estiramiento OH del agua de tipo II, Zundel atribuye la banda ubicada en 3430 cm^{-1} y al del tipo I la inflexión en 3250 cm^{-1} (superpuesto a $2\sqrt{2}$).

En los alumbres, se considera que las moléculas de agua de la primera y segunda esfera de coordinación del ión trivalente, están suficientemente cerca como para considerarlos acoplados formando moléculas dobles¹⁵⁰⁾.

Al dímero así definido, y para el estiramiento OH puenteado, S. Higuehi¹⁵¹⁾ asigna una banda observada hacia 3508 cm^{-1} (tal como lo comenta J. Lecomte¹⁵²⁾¹⁵³⁾).

Parece lícito suponer que en cierta forma el dímero de estructura abierta existe también en zeolitas a bajo recubrimiento.

Así, para la zeolita KNaX, cuando el número de moléculas de agua por cavidad es mayor que seis, se supone que esas moléculas se intercalan entre los cationes (que ya tienen agua absorbida en la forma descrita más arriba), formando puentes de hidrógeno fuertes (seguramente a través de uno solo de sus hidrógenos) con los átomos de oxígeno estructurales.

A la vez, estas moléculas se ligan también por puentes de hidrógeno (actuando como aceptores) con las unidades con los cationes que serían dadores. Al supuesto dímero así formado y retenido sobre la zeolita por absorción simultánea sobre cationes y átomos de oxígeno, podría atribuirsele máximos de absorción en 3665 cm^{-1} (OH libre), 3360 (OH ligado a catión y átomo de oxígeno estructural), 3430 (grupos OH puenteados, con átomos de oxígeno en común) y 1660 y 1640 cm^{-1} (estos dos últimos serían asignables a los dos modos de deformación esperables para las dos moléculas de agua ligada diferentemente correspondiendo posiblemente la frecuencia mayor al agua ligada al catión).

Las observaciones en matrices inertes no terminan en el dímero puesto que Van Thiel y col.¹²⁸⁾ han registrado otras bandas en $3510, 3355, 3318, 3222$ y 1633 cm^{-1} que atribuyeron a polímeros superiores, asignando tentativamente las dos primeras de ellas al trímero y las dos siguientes al tetramero, siendo la de 1633 cm^{-1} (correspondiente al bending) común a esas especies e, inclusive, a polímeros todavía más elevados, a los que atribuyeron en la zona de estiramiento una banda ancha ubicada en ca. 3355 cm^{-1} .

Tursi y Nixon¹³⁰⁾, por su parte, atribuyeron el polímero las bandas observadas en $3688, 3510, 3435, 3355, 3320, 3220$ y 1630 cm^{-1} .

Los espectros presentados por los dos grupos de autores mencionados para alta concentración de agua en la matriz ($M/A = 40$) son muy parecidos entre sí, y tienen su máximo en 3355 cm^{-1} , no muy lejos del máximo del agua líquida, cuya frecuencia es de 3420 cm^{-1} 87).

La similitud puede hacerse extensiva al agua alojada en cavidades zeolíticas a elevado recubrimiento¹²¹⁾.

Siguiendo con las comparaciones, cabe comentar que Van Thiel y col.¹²⁹⁾ señalan la similitud de las frecuencias de los máximos del supuesto tetrámero (3318, 3222 cm^{-1}) y del hielo (3270 no templado) y 3240 (templado).

Tanto en el agua líquida como en la sólida, existen moléculas tetracoordinadas⁵³⁾⁸⁶⁾. Suponiendo una configuración tetraédrica, Kyogoku¹⁴²⁾ ha calculado frecuencias de vibración que coinciden con las bandas observadas en el hielo, como se puede apreciar en la tabla siguiente:

TABLA IV

	calc.		calc.	
	H ₂ O	hielo(H ₂ O)	D ₂ O	hielo(D ₂ O)
ν_{17} (B ₂)	3248	3250	2382	2440
ν_2 (A ₁)	3153	3180	2279	2340
ν_3 (A ₁)	1638	1640	1190	1210

Respecto a las frecuencias observadas tanto en el hielo como en el agua líquida, es importante destacar que existen discrepancias entre los autores en razón de que esos valores se extraen de bandas anchas y mal definidas cuya eventual resolución en diversos componentes presenta dificultades y da origen a controversias¹⁴⁴⁾, que se extienden a las asignaciones.

Como ilustración al respecto se pueden comparar los valores dados en la tabla anterior con los obtenidos recientemente por Glew y Rath¹³⁴⁾ para el hielo a -50°C , quienes hacen las siguientes asignaciones:

$$\nu_3 = 3300 \text{ (inflexión)}; \nu_1 = 3220 \text{ cm}^{-1}; 2\nu_2 = 3150 \text{ cm}^{-1}$$

Para el agua líquida, Zundel⁸⁷⁾ supone que los estiramientos ν_3 y ν_1 del agua ligada casi coinciden con el máximo ubicado en 3420 cm^{-1} y que la inflexión observada en 3615 cm^{-1} se debe a grupos OH libres.

Sin embargo, de acuerdo a la relación de Glew y Nash¹³⁴⁾ ν_1 y ν_3 deben coincidir en realidad a frecuencia más baja, es decir en 3179 cm^{-1} , como se comentó más arriba.

Walrafen¹⁴⁶⁾, por su parte, asigna la inflexión a ν_3 y el máximo de absorción a ν_1 .

Cabe mencionar que J. Schiffer y D. Horning¹³⁶⁾ interpretan el espectro de IR del agua líquida en base a una distribución del tipo de Maxwell de interacciones por colisión entre las moléculas componentes que tienen como consecuencia una gran distorsión de esas moléculas lo que se traduciría en una distribución continua de las frecuencias de los modos ν_1 y ν_3 .

Estos autores señalan, en apoyo de su teoría, la diferencia entre los semianchos de las bandas de estiramiento del agua en muchos hidratos simples donde se dan bandas angostas y en el agua líquida, para la que el semiancho está entre 235 y 278 cm^{-1} (según los autores); todo esto a pesar de que las frecuencias de los máximos de absorción son prácticamente las mismas, lo que indicaría que el entorno alrededor de la molécula de agua en los dos casos es muy similar.

Si bien ese modelo vibratorio dinámico se corresponde directamente con el llamado modelo de agua líquida podría ser también compatible con otros modelos estructurales (Schiffer y Horning).

En el modelo denominado de los agregados fluctuantes, se supone al agua líquida como agregados discretos (clusters) de tipo hielo o más cerrados, en distintos tamaños, en equilibrio mutuo, con las moléculas de agua que los constituyen involucrados en puentes de hidrógeno que afectan a uno sólo o a los dos grupos OH de cada molécula¹⁴³). El primero de esos casos ha sido comparado con el complejo de agua:acetona (1:1) y por extensión con otros en los que se admite la formación de puentes H-O-H...A (ver más atrás) mientras que si dos OH están puenteados, la situación se aproximará a la del hielo correspondiéndose, respectivamente, con las moléculas ubicadas en la periferia de los agregados y, con las moléculas localizadas en el interior. Las frecuencias de estiramientos correspondientes han sido determinadas en la región del primer sobretono, y se les ha asignado los valores: 7080 cm^{-1} y 6710 cm^{-1} , a temperatura ambiente, respectivamente¹⁵⁴). Los valores mínimos de las correspondientes frecuencias fundamentales serían entonces 3540 y 3355 cm^{-1} .

Mikhailov y Zolotarev¹⁴⁵), reconocen en el macizo de absorción por estiramiento cinco componentes de frecuencias 3080 , 3280 , 3420 , 3490 y 3602 . Las cuatro primeras de esas bandas son comparadas con las del hielo y asignadas a la(s) vibraciones de la molécula de agua incluidas dentro de los huecos que deja la estructura del tipo de hielo, para los cuales los puentes de hidrógeno son débiles. En la zona de deformación, esos autores resuelven la banda asimétrica en dos, con frecuencias en 1640 y 1690 cm^{-1} , que relacionan con los dos tipos de unión mencionados.

Walrafen¹⁴⁶⁾, por su parte, después de resolver el macizo de absorción por estiramientos en cuatro componentes, asigna las bandas en 3240 y 3435 cm^{-1} a la componente de tipo hielo, y las de 3540 y 3635 cm^{-1} , al agua monomérica, y que, estando en equilibrio con la forma anterior, constituiría el 43% del agua líquida.

Además de los cambios comentados al asociarse las moléculas de agua se producen también variaciones en las intensidades de las bandas. Así, Van Thiel y col.¹²⁸⁾ señalan para las bandas de estiramiento el aumento del coeficiente de extinción promedio con el tamaño del polímero del que estiman un aumento de magnitud de por lo menos 10 veces en comparación con el monómero. Por el contrario, la intensidad del modo de deformación disminuye con la polimerización a aproximadamente $2/3$ del valor que adopta para el monómero.

La variación en la intensidad de los modos ν_1 y ν_3 , considerados en conjunto, al pasar del vapor a solución diluida de Cl_4C y de allí al líquido y al sólido puros (intensidades absolutas en $10^3 \text{cm}^2/\text{moles}$: 4,9 , 6,7 , 54,3 y 140) ilustran el efecto de los puentes de hidrógeno y del grado de coordinación en la intensidad de las bandas de estiramiento del agua¹⁵⁵⁾.

También son de esperar modificaciones en las libraciones, a consecuencia de la interacción del agua con vecinos.

Haciendo varias suposiciones para simplificar el problema, Cross y col.¹³⁸⁾ llegaron a la conclusión que para el agua ligada por sus dos hidrógenos (a sendas moléculas de agua) es de esperar una banda de rotación restringida de frecuencia aproximadamente igual a 570 cm^{-1} e independiente del eje de rotación.

En los pentacianonitrosilmetalatos estudiados en este trabajo se han encontrado los tres tipos de agua característicos de los cristales inorgánicos

En el caso particular de los pentacianonitrosilmetalatos derivados de los elementos representativos el agua de hidratación es de tipo reticular, intercalada en la red cristalina, ubicándose en posiciones definidas y determinadas por los correspondientes grupos espaciales.

Por otra parte, en los compuestos que poseen este tipo de agua el proceso de deshidratación implica un cambio sustancial en la estructura cristalina, (por ejemplo: nitroprusiato de sodio, pentacianonitrosilmanganato (I) de potasio).

Como ya ha sido mencionado, el agua reticular interacciona en general con cationes y aniones formando con este último puentes de hidrógeno; la fuerza de estos puentes condiciona la intensidad y posición de las bandas de estiramiento OH que aparecen en los espectros analizados. En algunos compuestos, por ejemplo, los nitroprusiatos de sodio y bario, la fuerza de dichos puentes ha sido considerada como muy débil, en tanto que en otros, por ejemplo, nitroprusiato de calcio y estroncio la magnitud de esa fuerza puede considerarse como muy importante.

Las deformaciones angulares del agua, siempre se manifiestan como picos agudos de mediana intensidad, situados en $1620 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ que pueden desdoblarse de acuerdo al sitio de simetría que ocupen las moléculas en la red.

Los movimientos libracionales del agua reticular en los pentacianonitrosilmetalatos estudiados se presen-

tan en la zona de baja frecuencia en forma de dos bandas de baja intensidad a saber: cuya frecuencia está próxima a 570 cm^{-1} y otra situada a frecuencia menor, aproximadamente en 400 cm^{-1} . Estas bandas, como ya se dijo anteriormente, corresponden a ν_o y ν_a respectivamente.

En algunos casos (nitroprusiatos de sodio, calcio y bario) la asignación de estas bandas a modos libracionales de agua han sido confirmadas por el aumento notable de intensidad que sufren las bandas cuando ^{se} disminuye la temperatura.

En cambio, para los pentacianonitrosilmetalatos de elementos de transición que presentan cationes intersticiales, o sea aquellos que responden a la fórmula $A_2C_3 \cdot xH_2O$, debe estimarse que, por lo menos una parte de las moléculas de agua estará coordinada a los cationes, formando a la vez puentes de hidrógeno con las uniones pi de los grupos NO y/o CN de los aniones; por otra parte si se interpreta que en la estructura existen cationes que están en nudos de la red pero cuya coordinación no está totalmente satisfecha por los extremos N de los grupos cianuro, las restantes posiciones deberían estar ocupadas por agua.

Bi bien, las frecuencias de las bandas de estiramiento OH dependen del poder polarizante del catión, como esta propiedad varía sólo ligeramente entre los cationes en cuestión, no se observan mayores alteraciones en las frecuencias correspondientes de las sales de un mismo anión.

La deformación angular se sitúa en todos los casos por encima de 1600 cm^{-1} y se manifiesta como un pico agudo yuxtapuesto sobre una base ensanchada, mientras

que la banda asignada al movimiento de torsión alrededor del eje A (R_A), se sitúa cerca de 600 cm^{-1} , aunque este valor es sólo aproximado pues el ancho de esa banda no permite mayor exactitud; de todas maneras se puede afirmar, como ya se dijo anteriormente, que las libraciones de estos pentacianonitrosilmetalatos de elementos de transición se manifiestan a frecuencias algo superiores que las observadas para los pentacianonitrosilmetalatos de elementos representativos.

Con respecto a las bandas de estiramiento M-O, que deberían manifestarse en los compuestos de fórmula $A_2C_3 \cdot xH_2O$, cuya frecuencia estimada es de $400 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ no han podido ser asignadas debido posiblemente a su baja intensidad y además a posibles superposiciones con las vibraciones características de los aniones.

Por otra parte, y como ya ha sido mencionado, algunos de los pentacianonitrosilmetalatos de transición de fórmula $AC \cdot xH_2O$ presentan espectros con bandas de agua con características muy simples y similares a las del agua en zeolitas a bajo recubrimiento, en este caso cabe suponer que las moléculas de agua se encuentran ligados mediante puentes de hidrógeno a los aniones a través de las uniones pi de los grupos NO y CN; de todas maneras, hay que destacar que no se trata de agua de tipo reticular pues la deshidratación de estos compuestos no implica, como se verá más adelante, ningún cambio sustancial en sus estructuras cristalinas, aunque sí provoca variaciones en los correspondientes espectros electrónicos.

Los nitroprusiados de manganeso, zinc y cadmio, por su parte, presentan espectros más complejos, con estruc-

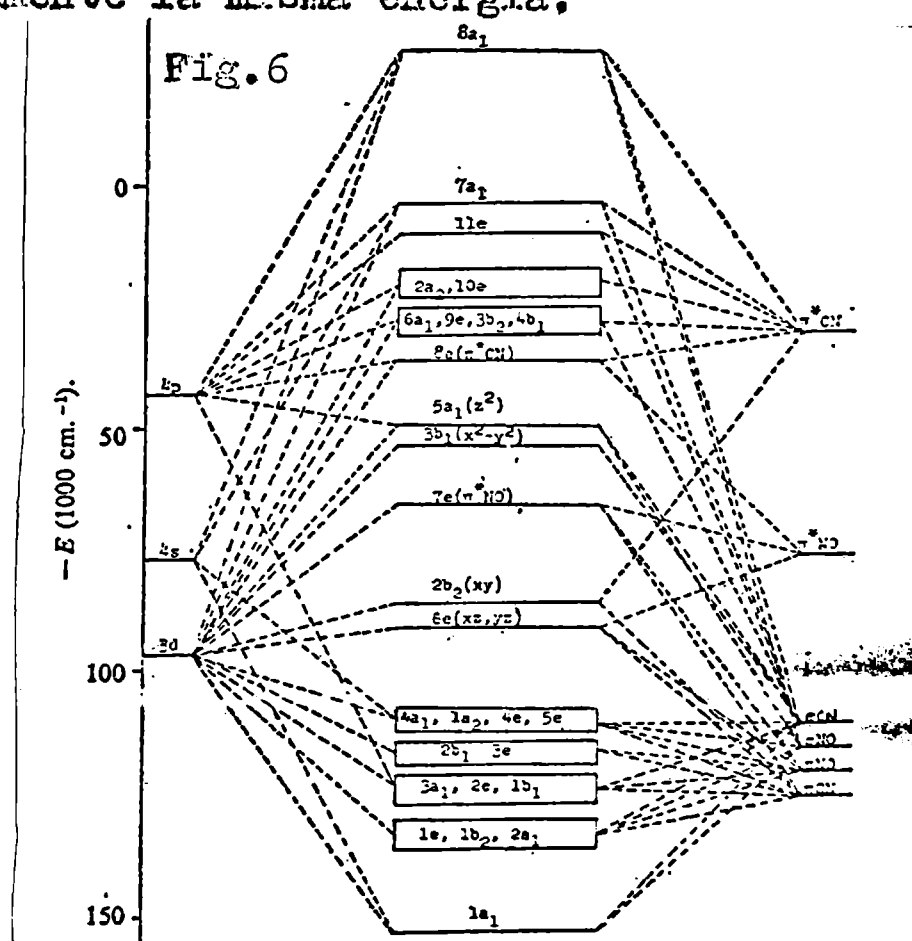
tura más detallada en las bandas de estiramiento, deformación y libración del agua de hidratación que los anteriormente mencionados.

Las comparaciones de las distintas características del agua que presentan los espectros de estos tres nitroprusiatos muestran que existe una notable similitud con los espectros del agua ligada como dímero (estructura abierta); esto sugiere la posibilidad de que en estos tres compuestos las moléculas de agua estarían en distintas situaciones a saber: a) moléculas de agua unidas a las uniones pi NO o CN de los aniones por intermedio de puentes de hidrógeno; b) moléculas de agua unidas entre sí (formando dímeros o agregados moleculares discretos) de manera similar a la propuesta por Zundel⁸⁷⁾ en membranas de sales poliestersulfónicas con elevado grado de hidratación.

ESPECTROS ELECTRONICOS

TRATAMIENTO GENERAL PARA LOS ANIONES $(M(CN)_5NO)^{n-}$

La estructura electrónica de los pentacianonitrosilmetalatos fue descrita por Lancharan y Gray¹⁷⁾, en términos de orbitales moleculares por el método SCCOM (Selfconsistent Charge and Configuration Molecular Orbital); ellos determinaron el ordenamiento de niveles de energía para las orbitales moleculares del anión nitroprusiato, en la forma que se muestra en la figura 6¹⁷⁾. El ordenamiento no es el mismo para todos los aniones en consideración, pues para el $(Cr(CN)_5NO)^{3-}$ los niveles $3b_1$ y $5a_1$ tienen aproximadamente la misma energía.



Como se ve en la figura 6, la orbital molecular $6e$ tiene casi exclusivamente carácter metálico (d_{xz}, d_{yz}), mientras que la $7e$ tiene mayor contribución de la orbital molecular antiligante propia del NO^+ , aunque este carácter va decreciendo marcadamente al disminuir la carga nuclear efectiva del ión central.

En la tabla siguiente se muestra el orden de los niveles de energía de las orbitales moleculares de los aniones que se tratarán en este trabajo, tal como fueron propuestos por Lancharan y Gray¹⁷⁾, la presentación se hace

con el objeto de facilitar el estudio del espectro electrónico de algunos compuestos que se discutirán más adelante.

TABLA VII

Diagrama de niveles de energía para los pentaciano-nitrosilmetalatos.

Anión	Orden de niveles de O.E.	Configuración (ión).
$(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$	$6e(d_{zx}, d_{yz}) < 2b_2(d_{xy}) < 7e(\pi^* \text{NO})$ $< 3b_1(d_{x^2-y^2}) < 5a_1(d_z^2) < 8e(\pi^* \text{CN})$	$(6e)^4(2b_2)^2$
$(\text{Ln}(\text{CN})_5\text{NO})^{3-}$	idem	$(6e)^4(2b_2)^2$
$(\text{Ln}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$	idem	$(6e)^4(2b_2)^1$
$(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})^{3-}$	$6e(\pi^* \text{NO}) < 2b_2(d_{xy}) < 7e(d_{xy}, d_{yz})$ $< 3b_1(d_{x^2-y^2}) = 5a_1(d_z^2) < 8e(\pi^* \text{CN})$	$(6e)^4(2b_2)^1$

De acuerdo al orden propuesto, se deduce que la orbital molecular $7e$, que tiene gran contribución de la orbital antienlazante $\pi^* \text{NO}$ del ligando, es la orbital totalmente vacía de más baja energía en estos complejos, por lo tanto se ha asignado la banda de menor energía a una transferencia de carga electrónica desde las orbitales $6e$ y $2b_2$ (con gran contribución de orbitales d_{xz} y d_{yz} del ión central) a la orbital $7e$.

Por el contrario, la transferencia de carga electrónica desde los niveles fundamentales $6e$ y $2b_2$ al nivel $8e$ (que posee gran contribución de la orbital $\pi^* \text{CN}$ del ligando) implica un tránsito energético grande y por lo tanto estas bandas de absorción deben aparecer en el ultravioleta.

En el estudio de los espectros electrónicos realizado con las sales que forman estos aniones con los catio-

nes pertenecientes a elementos de transición, además de las bandas características de los aniones, aparecen las correspondientes a los cationes que, en definitiva, son en muchos casos las principales responsables del color de cada una de las sales.

Para interpretar estas bandas, se puede recurrir en principio, a la teoría del campo cristalino, que considera puramente electrostática a la unión entre el ión central y los ligandos.

Como refinamiento, apelaremos a la teoría de las orbitales moleculares (campo de los ligandos) cuando la magnitud de la contribución covalente al enlace así lo exija.

En los compuestos que aquí se consideran, cabe esperar que el ión metálico (catión neutralizante) se encuentre coordinado, en promedio, a 5 átomos de nitrógeno correspondientes a sendos grupos CN y a un oxígeno derivado del grupo NO, o sea $(M(NC)_5(ON))$, aunque eventualmente alguna molécula de agua podría reemplazar dentro de la esfera de coordinación a cualquiera de los ligandos ya citados, de todas maneras el campo de ligandos que se origina alrededor del ión metálico es débil.

La fuerza del campo de ligandos originada por el nitrógeno terminal es apenas ligeramente superior a la del agua¹⁰⁴⁾.

Conociendo el término espectroscópico⁵¹⁾⁵²⁾⁵³⁾ fundamental del catión (libre) neutralizante, y la simetría del entorno se puede predecir el número de bandas del espectro electrónico y también es posible estimar la intensidad de color de cada uno de los compuestos en cuestión⁵¹⁾⁵³⁾.

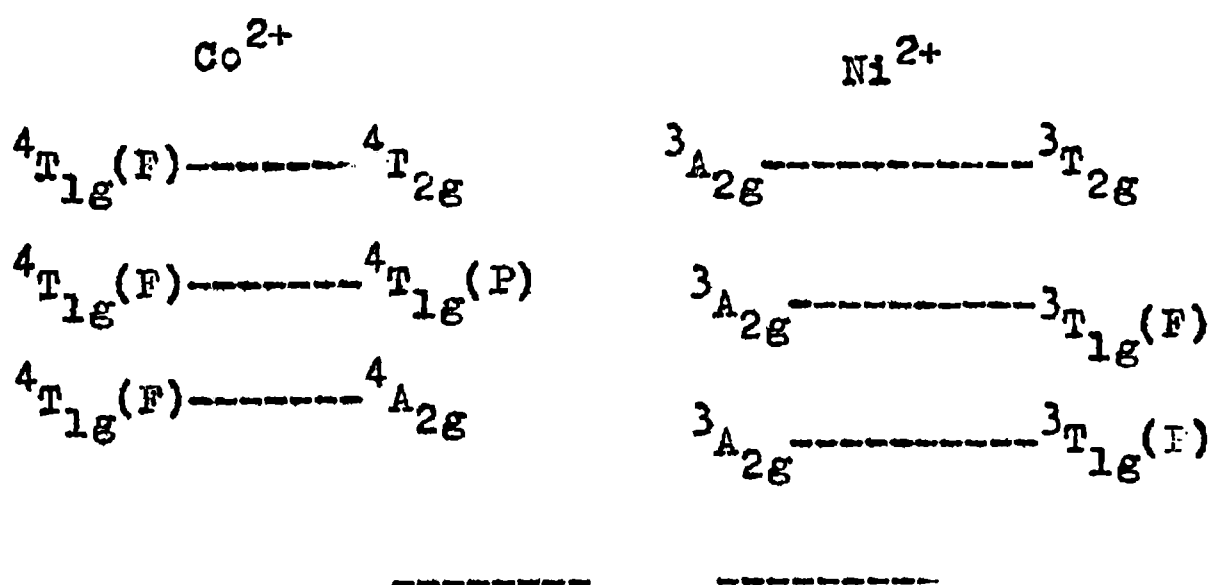
Así, por ejemplo, si el término espectroscópico fundamental, es S, como sucede en el caso del ión Mn^{2+} (ión d^5 de alto espín) cabe esperar muchas bandas de absorción aunque de coeficientes de extinción tan bajos que prácticamente no pueden ser identificadas en el espectro de reflectancia. La baja intensidad de estas bandas puede jus-

tífica rse ya que cualquier transición electrónica implica una doble prohibición de dos reglas de selección, la de Laporte ($\Delta l = \pm 1$) y la multiplicidad ($\Delta S = 0$)⁵¹⁾⁵²⁾⁵³

En cambio, si el término espectroscópico es F, como sucede en los casos de Co^{2+} y Ni^{2+} (cuya configuración es d^7 de alto espín y d^8 respectivamente) cabe esperar, en principio y para un entorno octaédrico que aparezcan tres bandas asociadas a tránsitos electrónicos de tipo d-d, que se detallan en la Tabla VIII

Tabla VIII

Transiciones electrónicas en las sales de Co^{2+} y Ni^{2+}



Cuando el término espectroscópico es D, como ocurre por ejemplo, en las sales de Fe(II) y Cu(II) (que tienen configuraciones d^6 de alto espín y d^9 respectivamente) debe originarse una única banda, asociada al catión, que corresponde a la transición ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ para la configuración d^6 y viceversa para la d^9 .

Propiedades magnéticas

De los aniones de pentacianonitrosilmetalatos que se estudiarán detalladamente, tanto el $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ como el $(\text{Ln}(\text{CN})_5\text{NO})^{3-}$, cuyos iones centrales, al menos formalmente, poseen números de oxidación 2+ y 1+ respectivamente, son diamagnéticos pues no tienen electrones desapareados, en cambio los aniones $(\text{Ln}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ y $(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})^{3-}$, que

tienen un electrón desapareado, son paramagnéticos y por lo tanto su momento magnético teórico debe ser 1,73 M. B.

Estructura geométrica de los aniones pentacianonitrosil
METALATOS

Los parámetros geométricos de los aniones utilizados en este trabajo interesan tanto en lo que hace a la discusión de sus propiedades electrónicas y vibracionales, como en lo que se refiere a la estructura cristalina de sus sales.

Esos parámetros han sido determinados directamente por medidas difractométricas en monocristales de las sales de sodio o potasio para tres de los cuatro aniones manejados en este trabajo. ³⁴⁾⁵⁷⁾.

Los resultados obtenidos coinciden en asignar a esos aniones el grupo puntual C_{4v} , describiéndolos como ya se dijo anteriormente en forma de octaédros distorsionados con los grupos CN ecuatoriales ($CN_{ec.}$) formando con el núcleo del anión una pirámide muy achatada.

Los principales parámetros están dados en la tabla XIX, con indicación de las fuentes de donde han sido tomados.

Tabla XIX

Principales parámetros de los aniones $(M(CN)_5NO)^{n-}$

	$(Fe(CN)_5NO)^{2-}$	$(Mn(CN)_5NO)^{3-}$	$(Cr(CN)_5NO)^{3-}$
sal estudiada y referencia	sodio ³⁴⁾ dihidr.	potasio ⁵⁷⁾ dihidr.	Co(en) ₃ ³⁺ dihidr. ⁶⁹⁾
núcleo	Fe ²⁺	Mn ⁺	Cr ⁺
dist. CN ec.	1,14	1,14/8	1,48/63
ax.	1,19	1,16	1,711
dist. NO	1,13	1,21	1,20/1
dist. MC ec.	-	1,97/2,00	2,02/5
ax.	1,90	2,01	2,07
dist. MN	1,63	1,66	1,708
ángulo M-C-N ec.	177,1/179,0	177,4/178,3	175,3/177,6
ax.	178,5	172,5	178,9
ángulo M-N-O	178,3	174,3	175,6

CAPITULO II

PENTACIAONITROSILFERRATOS (II)

Las propiedades del anión nitroprusiato han sido objeto de numerosos estudios, desde hace mas de cien años. Los primeros trabajos sistemáticos fueron realizados por Hoffman en Alemania¹⁸⁾, y luego continuados por un grupo de químicos italianos y españoles^{19)27)27')}.

Desde el punto de vista químico se ha dedicado atención preferente a las reacciones de sustitución del grupo NO por otros ligandos, para preparar de esta manera un gran número de derivados, que incluyen ligandos inorgánicos sencillos (p.ej. H_2O , NO_2^- , NH_3 , SO_3^{2-} , etc²⁰⁾²¹⁾²²⁾ y aminas diversas²²⁾ hasta ligandos orgánicos más complejos²³⁾²⁴⁾²⁵⁾.

Particularmente interesante, por sus aplicaciones analíticas, es también la llamada reacción de Gmelin, que se produce por ataque del ión SH^- sobre el grupo NO del nitroprusiato, dando una característica coloración violeta. Sobre la especie responsable de dicho color aún no hay evidencias definitivas, aunque se supone como probable la formación de dímeros unidos por puentes²⁶⁾.

En relación con todos estos estudios, también fueron realizados diversos trabajos cinéticos tendientes a aclarar los mecanismos de esas y otras reacciones; entre estos trabajos pueden mencionarse el estudio de la conversión del NO^+ en NO_2^- en medio alcalino²⁷⁾²⁸⁾, la hidrólisis del $(Fe(CN)_5SO_3)^{5-}$ ²⁰⁾, el ataque de nitroprusiato por SH^- ²⁹⁾ y diversas reacciones entre el nitroprusiato y compuestos orgánicos (cetonas, vitaminas, alcoholes, etc.³⁰⁾).

Desde otro punto de vista, también las propiedades físicas del nitroprusiato de sodio han sido objeto de diversos estudios, incluyendo las medidas de sus espectros de infrarrojo, ultravioleta, visible, la determinación cristalográfica, espectro de Mössbauer, etc.

un resumen de todos los datos publicados hasta 1967 puede encontrarse en un trabajo de recopilación de Swinchart³⁰⁾.

En cambio hasta el momento de la iniciación de este trabajo existía muy poca información en la literatura sobre las restantes sales que forma el anión nitroprusiato con otros cationes que no fueran sodio.

Williams³¹⁾ en un tratado sobre complejos cianurados describe los métodos de preparación de algunos de los pentacianonitrosilferratos que se presentarán en este trabajo, así como sus colores y solubilidades.

De acuerdo a ello y a conclusiones que se ha extraído durante la realización del presente trabajo, puede decirse que tanto los nitroprusiats de los cationes alcalinos y alcalino-terreos como aquellos que se forman con los cationes de carga 3+ (p.ej. Al^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} y lantánidos en general) son todos de color pardorrojizo y muy solubles en agua y en etanol.

El anión nitroprusiato forma también compuestos solubles con cationes complejos que poseen ligandos como el amoniaco o aminas, p.ej. $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$, $(\text{Cr}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$, $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O}))^{3+}$, $(\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2)^{+}$, etc.

En cambio forma precipitados de aspecto gelatinoso y aparentemente poco cristalino, con los cationes mono y divalentes derivados de los elementos de transición.

Las soluciones de las sales solubles del anión nitroprusiato se descomponen cuando son expuestas a la luz; la solución se torna, en principio, de color verde azulado, pues la reacción primaria de la descomposición fotoquímica implica la sustitución del grupo NO por una molécula de agua, obteniéndose posteriormente como producto final un precipitado característico de azul de prusia.

Pentacianonitrosilferrato (II) de sodio

Estructura cristalina: La estructura cristalina del pentacianonitrosilferrato (II) de sodio dihidratado ha sido

ya estudiada por difracción de rayos X con monocristales por Monoharan y Hamilton³⁴⁾. En base a estos resultados se recalcularon los parámetros de la celda unitaria que se detallan en la tabla X.

TABLA X

Datos cristalográficos para el $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Radiación usada $K\alpha$ del Cu (filtro: Ni)

h k l	Angulo barrido (2θ) 10-45°		I/I ₀
	d obs.	d calc.	
0 2 0	7,765	7,760	40
0 1 1	5,775	5,774	90
1 0 1	5,490	5,505	5
1 3 0	4,742	4,738	100
2 1 1	4,134	4,127	100
0 3 1	3,970	3,977	10
0 4 0	3,884	3,860	8
3 0 1	3,327	3,324	8
2 3 1	3,302	3,298	10
0 2 2	2,872	2,881	100
1 5 1	2,705	2,709	25
2 1 2			
2 2 2	2,595	2,593	25
3 4 1	2,534	2,524	40
4 2 1			
3 1 2	2,415	2,410	20
1 4 2	2,382	2,377	35
5 1 0	2,335	2,333	8
4 0 2	2,149	2,142	8
1 1 3	2,032	2,025	8
1 2 3	1,975	1,975	5

Esta sustancia pertenece al sistema ortorrómbico, según su grupo espacial D_{2h}^{12} y el número de moléculas por celda unidad es 4. Los valores obtenidos para los parámetros

son:

Manocharan y Hamilton	En este trabajo
a= 6,27 $\pm 0,03$ A	a=11,81 $\pm 0,02$ A
b=11,84 $\pm 0,06$ A	b=15,52 $\pm 0,02$ A
c=15,34 $\pm 0,08$ A	c= 6,23 $\pm 0,02$ A

Se puede verificar de inmediato en la Tabla X, que se cumplen las siguientes condiciones de extinción propuestas por las tablas Internacionales de Cristalografía⁵⁾ para el grupo espacial D_{2h}^{12} .

h k l = ninguna

0 k l = k + l par

h 0 l = h + l par

h k 0 = ninguna

NOTA: La asignación de los parámetros de la celda unidad de este cristal perteneciente al sistema ortorrómbico fue hecha de acuerdo a las reglas propuestas en las Tablas Internacionales de Cristalografía⁵⁾ que fijan el orden $b > a > c$

A partir de las Tablas Internacionales de Cristalografía se determinó que el anión nitroprusiato debe ocupar sitios de simetría C_5 , en tanto que los cationes y las moléculas de agua deben ocupar en la red las posiciones generales, sitios de simetría C_1 .

Espectro de infrarrojo: De todos los compuestos derivados de aniones de fórmula general $(M(CN)_5NO)^{n-}$, indudablemente el nitroprusiato de sodio ha sido la sustancia más ampliamente estudiada; el primer trabajo sobre espectroscopia de infrarrojo fue realizado por Miller y Wilkins³⁵⁾, y a partir de éste han aparecido en la literatura varias publicaciones sobre el tema, mucha de las cuales fueron

dadas a conocer durante la realización de este trabajo.

Las frecuencias asignadas en algunas de ellas se detallan en la siguiente tabla.

TABLA XI

Datos sobre frecuencias de los estiramientos CN y NO en el nitroprusiato de sodio

2140	1925	35)
2152	1938	32)
-	1938	36)
2182,2169,2155	1944	37)
2173,2161,2156,2143	1939	38)
2170,2161,2148	-	39)
2173,2160,2156,2143,2125	1950-1940	40)
2177,2168,2162,2148	1952	41)

En los últimos trabajos, presentados por Khanna y colaboradores⁴⁰⁾ y por Tosi⁴¹⁾⁴²⁾ en 1969 y 1970, referidos al estudio de los espectros de infrarrojo y Raman de monocristales del nitroprusiato de sodio anhidratado se han asignado algunas de las vibraciones de la zona de baja frecuencia, sobre las cuales existían ciertas discrepancias.

En este trabajo hemos registrado el aspecto^r de infrarrojo de este compuesto, con las técnicas de preparación de muestras ya mencionadas; en todos los casos los resultados fueron coincidentes. Se estimó convenientemente presentar los datos obtenidos para posteriormente compararlos con los de las restantes sales de este anión; los resultados abarcan la región comprendida entre 4.000 y 250 cm^{-1} y se detallan en la Tabla XII

Tabla XII

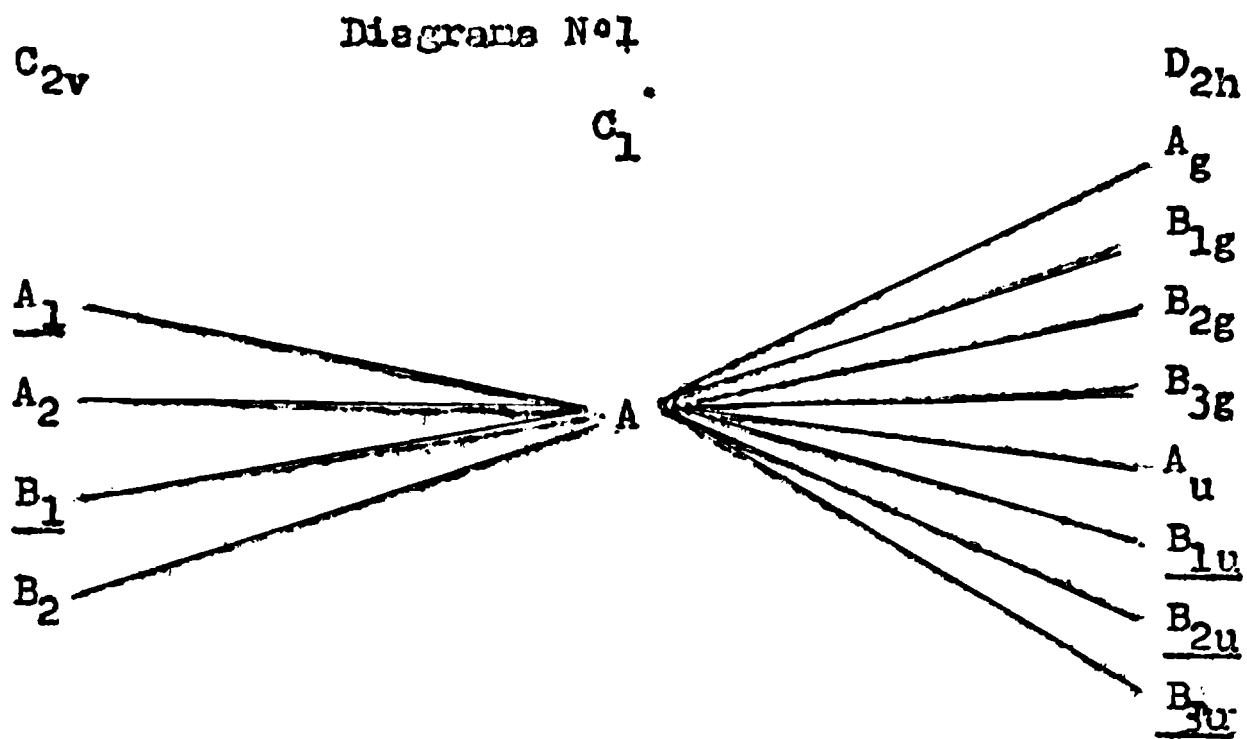
Frecuencias de las vibraciones del $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3882 d	3610m	2170	1944f	1612m	665m	498m	512 d
	3528m	2160m			656d	468d	450 d
		2157m				422f	
		2141f				417i	
		2132i				409m	

NOTA: f= fuerte; m= mediana; d= débil; i= inflexión

Como se puede ver en la figura en el espectro aparecen 2 bandas agudas en 3610 y 3528 cm^{-1} , que corresponden respectivamente a las vibraciones de estiramiento antisimétrico y simétrico del agua de cristalización⁴³⁾. Las posiciones y formas de esas bandas demuestran que, en este caso las moléculas de agua se hallan unidas a los aniones por puentes de hidrógeno, que deben ser muy débiles; debe tratarse entonces de agua de tipo reticular que ocupa posiciones intersticiales definidas^(C₁) en la red cristalina.

Si el estudio del agua reticular, se encara en términos de la simetría ^{de sitios} que ocupan las moléculas de agua en la red, y si además se consideran las posibles interacciones que existen entre moléculas vecinas, es necesario plantear la siguiente correlación (diagrama N° 1)



NOTA: En todos los diagramas de correlación que se presentan en este trabajo, las especies subrayadas son las activas en infrarrojo.

Del diagrama anterior surge que las vibraciones de estiramiento (ν_1 y ν_3) del agua deberían desdoblarse en seis bandas (2 B_{1u} , 2 B_{2u} y 2 B_{3u}); sin embargo el espectro realizado a temperatura ambiente solo presenta dos de ellas.

En lo referente a la vibración correspondiente a la deformación angular (ν_2) sólo se observa una de las tres bandas que predice el diagrama N° 1, ubicada en 1612 cm^{-1} .

Las dos bandas débiles que se encuentran en $512,450 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, han sido asignadas definitivamente a movimientos libracionales del agua⁴⁰⁾.

De lo expuesto anteriormente se deduce que en el nitrprusiato de sodio no debe haber interacciones entre las moléculas que componen la celda unidad, o si las hay ellas deben ser muy débiles.

Lo más discutido del espectro de infrarrojo del nitrprusiato de sodio, han sido las bandas correspondientes al estiramiento de los grupos CN; como se puede advertir en la figura 1, aparecen 4 picos agudos y una inflexión,

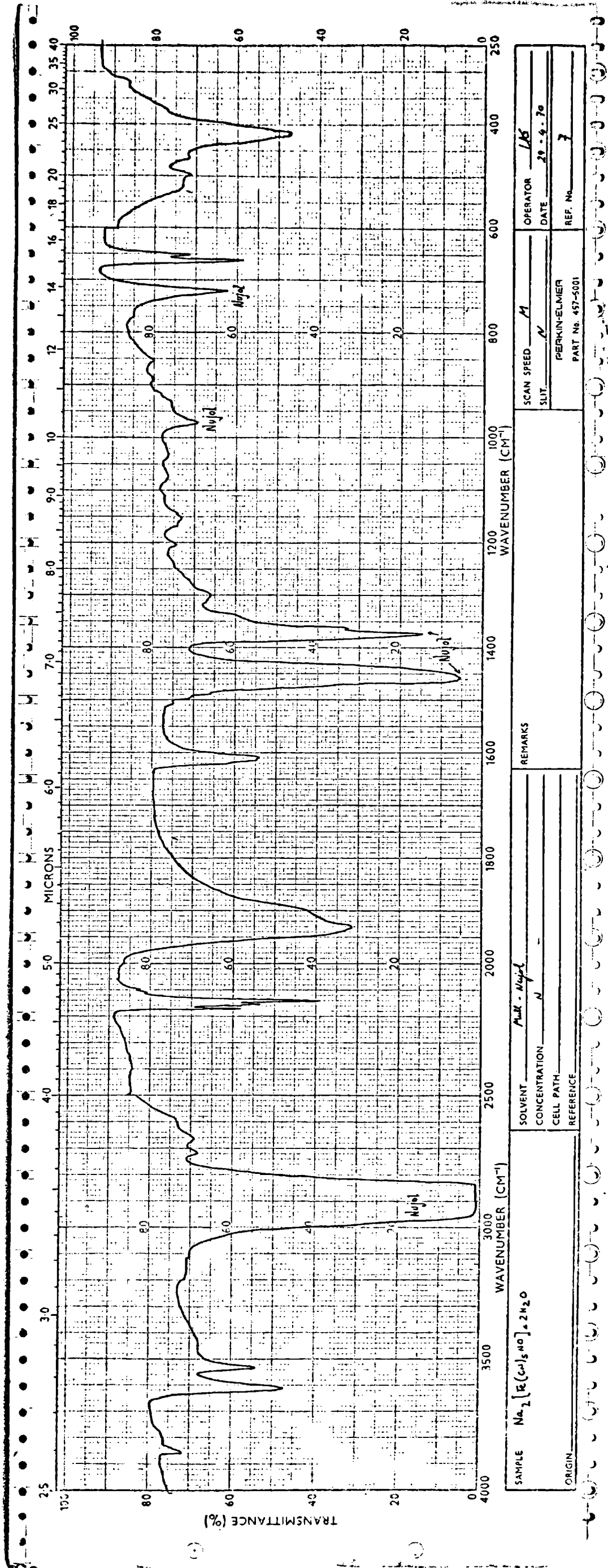


Figura No7: Espectro de infrarrojo del $\text{Na}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en suspensión de nujol (P.E. 457)

las cuales fueron asignadas de la siguiente manera⁴⁰⁾⁴¹⁾
⁴²⁾; las 2 vibraciones de mediana intensidad cuyas fre-
 cuencias se hallan en 2170 y 2160 cm^{-1} corresponden al mo-
 do de simetría A_1 , otra de intensidad media, en 2157 cm^{-1}
 pertenece a la especie B_1 , que aparece activada para el
 sitio de simetría C_3 y finalmente, la más intensa de todas
 que se encuentra en 2141 cm^{-1} y contiene una inflexión en
 2132 cm^{-1} corresponde a la especie doblemente degenerada
 E.

A frecuencias algo menores (2102 y 2098 cm^{-1}) se ob-
 servan dos bandas mucho más débiles que las anteriores y
 que han sido definitivamente asociadas a efectos isotópi-
 cos⁴¹⁾, producidos por las vibraciones de estira-
 mientos $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$ y $^{12}\text{C}-^{15}\text{N}$.

Si se considera en cambio, la posibilidad de inte-
 racciones mutuas entre los aniones vecinos, como sugirie-
 ron algunos autores⁷⁰⁾¹⁰¹⁾, la correlación pertinente en-
 tre el grupo puntual C_{4v} y el grupo factor D_{2h} , cuando el
 anión se situa en sitios de simetría C_3 , predice la pre-
 sencia de siete bandas para el estiramiento CN (3 B_{2u} ,
 3 B_{3u} y B_{1u}) y dos bandas (B_{2u} y B_{3u}) para el estiramien-
 to NO; sin embargo el espectro muestra, como ya se dijo,
 cuatro bandas para el estiramiento CN y una sola banda
 para el estiramiento NO. Este hecho confirma la aprecia-
 ción realizada anteriormente con respecto a las vibracio-
 nes del agua, de que en el nitroprusiato de sodio dihidra-
 tado no se manifiestan interacciones entre los componentes
 de una misma celda unidad.

La vibración de estiramiento NO se presenta como una
 banda ancha, intensa, no completamente simétrica, cuyo máxi-
 mo se sitúa en 1944 cm^{-1}

Las bandas muy débiles que aparecen desplazadas hacia frecuencias algo menores, aproximadamente en 1906 y 1900 cm^{-1} también han sido asociadas a modos de vibración característicos de efectos isotópicos $^{15}\text{N}-^{16}\text{O}$ y $^{14}\text{N}-^{18}\text{O}$ (41)42).

Por otra parte, esta banda sufre desplazamientos de frecuencias cuando se alteran algunas de las condiciones de la red, por ejemplo se deshidrata o se deutera el nitroprusiato de sodio.

Si se compara el valor de la frecuencia del estiramiento nitrógeno-oxígeno en el anión pentacianonitrosilferrato (II) en relación con la asignada al NO gaseoso, cuya frecuencia es de 1878 cm^{-1} (36) y con la correspondiente para la especie NO^+ que es de 2200 cm^{-1} (44) se observa que su valor es intermedio.

Lewis y Wilkinson⁽³⁶⁾⁴⁵⁾ analizaron las frecuencias de estiramiento del grupo NO en diversos complejos y observan que en ellos, la unión del grupo NO^+ a un ión metálico provoca una marcada disminución de su frecuencia de estiramiento, tomando valores que, por lo general, varían entre 1650 y 2000 cm^{-1} ; esto revela que en el anión nitroprusiato en el cual la frecuencia en cuestión es $1940 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, el ligando se encuentra, al menos formalmente como NO neutro antes que como NO^+ . Esta hipótesis ha sido avalada por B. Jesowska y colaboradores⁽³³⁾ y Danon y colaboradores⁽³⁹⁾, quienes consideran que el número de oxidación del Fe en el anión nitroprusiato es más bien 3 ó 4 antes que 2, de acuerdo con la elevada frecuencia de estiramiento carbono-nitrógeno en este anión, que es mayor que la frecuencia correspondiente en los aniones hexacianoferrato (II) y hexacianoferrato (III) y en algunos otros de fórmula general $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X})^{n-}$.

Con respecto a las asignaciones que se hacen en este trabajo, correspondientes a la zona de bajas frecuencias, ellas están basadas en el trabajo de Khanna y colaboradores⁴⁰⁾, quienes asignan la frecuencia de 665 cm^{-1} a la deformación M-N-O, mientras que la banda más débil hallada en 656 cm^{-1} la asocian al estiramiento del enlace Fe-N.

La longitud de este enlace es $1,63 \text{ \AA}^{34)}$, y por lo tanto su frecuencia de estiramiento tiene que ser mucho mayor que la del enlace Fe-C cuya longitud es de $1,90 \text{ \AA}^{34)}$, de acuerdo con la regla de Badger⁷⁵⁾ que establece una relación cuantitativa entre las distancias internucleares y las constantes de fuerza de valencia, considerando la siguiente ecuación: $r - a = \frac{b}{f^{1/3}}$; siendo a y b dos constantes que solo dependen de la posición que ocupan los átomos enlazados en el sistema periódico.

r = distancia internuclear , f = constante de fuerza

La regla de Badger ha sido justificada teóricamente por Finkelstein¹⁰²⁾ y por Varshni y Mitra¹⁰³⁾.

Deuteración: Para observar la influencia que tienen las moléculas de agua sobre las propiedades espectroscópicas, la sustancia previamente deshidratada fue tratada con agua pesada (D_2O 99,7%).

Se estima que luego de tres reoristalizaciones sucesivas el grado de deuteración de la muestra fue del 80%.

El espectro de infrarrojo del compuesto deuterado, como se puede ver en la figura VII, no muestra ninguna variación sustancial en las frecuencias de estiramiento de los enlaces CN y MN, pero sí se advierte un pequeño desplazamiento hacia frecuencias algo menores, 1935 cm^{-1} , para el estiramiento NO, que puede atribuirse a la interacción entre las moléculas de agua con la nube electróni-

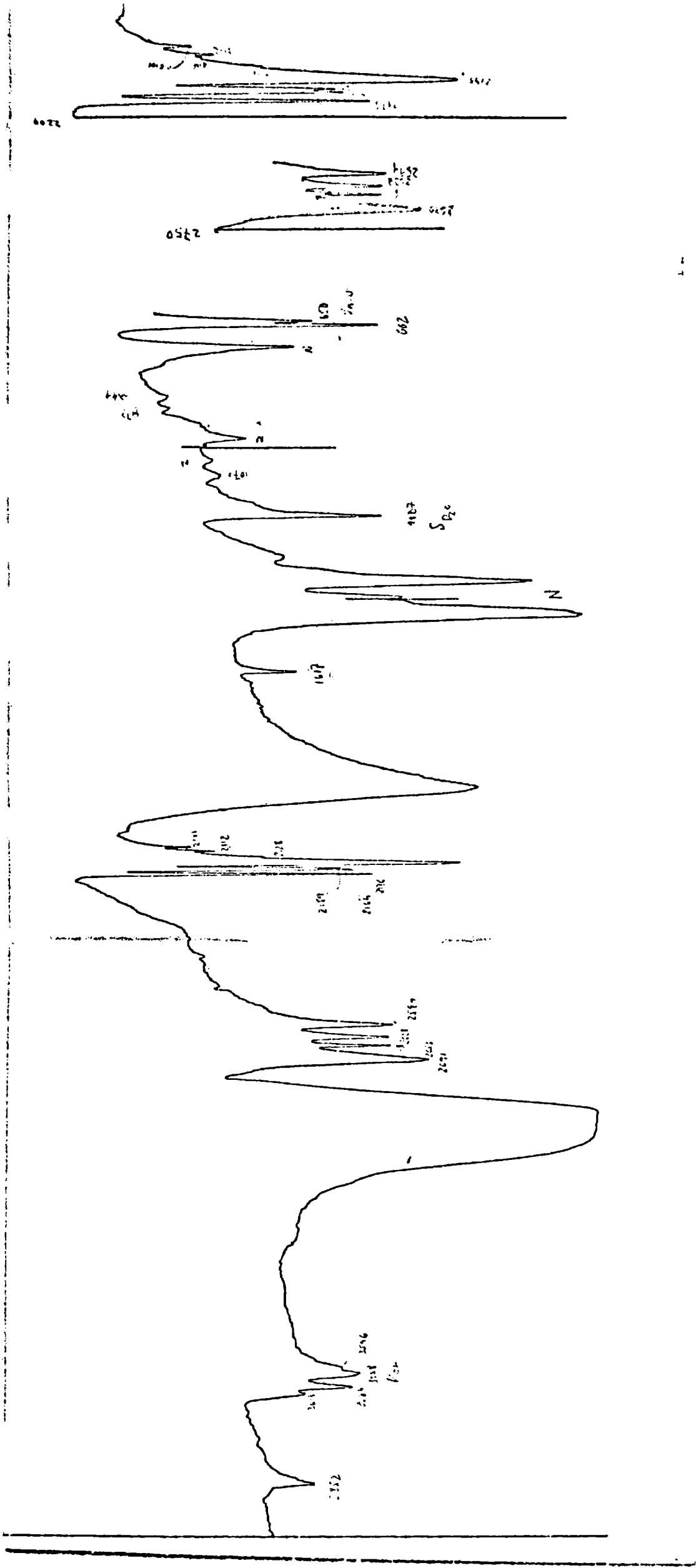


Figura No 7: Espectro de infrarrojo del $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})$ deuterado, en suspensión de Nujol, (P. Elmer 221).

ca pi del grupo NO.

La magnitud del desplazamiento de la vibración NO, así como la perfecta definición de los cuatro picos asignados a las vibraciones de estiramiento del enlace O-D de las moléculas de D₂O y DOH confirman la debilidad de los puentes de hidrógeno.

Los valores medidos coinciden con los obtenidos por Cotton y col.³⁷⁾, estos valores son presentados en tabla XIII.

TABLA XIII

Frecuencias de vibración del Na₂(Fe(CN)₅NO).2(D₂O+DOH)

$2\nu_{NO}$	$\nu_{H O}$	ν_{DO}	ν_{CN}	ν_{NO}
3852 d	3613 d ag.	2690 f ag. (D ₂ O)	2176 m ag.	1935fara
	3584 m ag.	2652 m ag. (DOH)	2164 m ag.	
	3558 m ag.	2628 m ag. (DOH)	2159 m ag.	
	3546 i	2594 m ag. D ₂ O)	2144 f ag.	
			2112 m d	
			2105 m d	
	δ_{H_2O}	δ_{DOH} δ_{D_2O}	δ_{M-N-O} ν_{M-N}	
	1617 d ag.	1418 m ag.	662 m ag.	
		1187 m ag.	650 m ag.	

NOTA: f fuerte ; m: mediano ; d: débil ; i: inflexión
an: ancho ; ag: agudo.

Deshidratación: Para estudiar la estructura cristalina y el espectro de infrarrojo de la especie anhidra, se procedió a eliminar las dos moléculas de agua de cristalización, para ello se trabajó a presión de 10⁻³- 10⁻⁴ mmHg y a 110°C durante 3 horas.

La sustancia anhidra fue manejada en una caja seca ("Dry-box"), en el cual se colocó P₂O₅ como agente deshi-

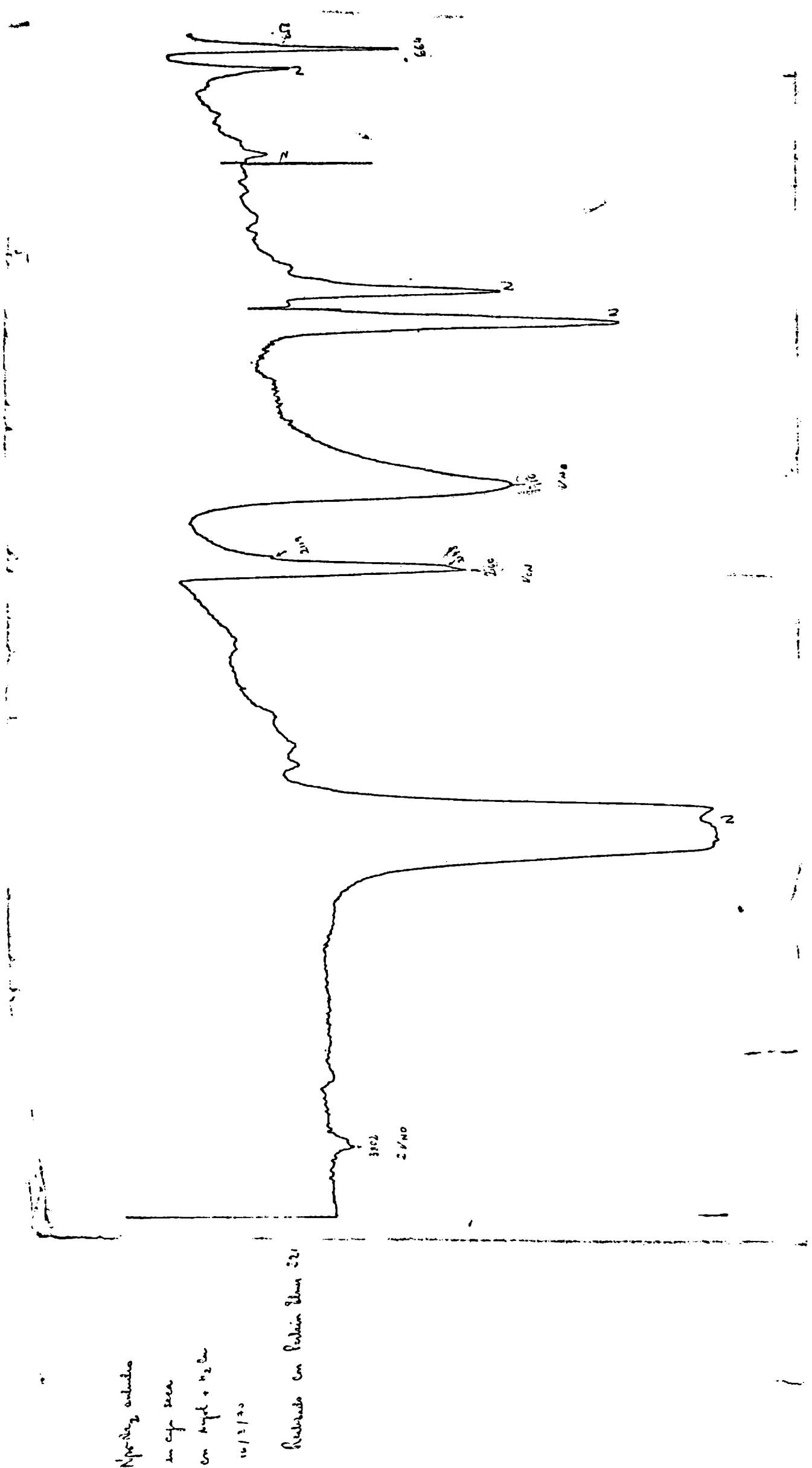


Figura No 8 Espectro de infrarrojo del $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})$ anhidro, en suspensión de Nujol (P. Elmer 221)

dratante y se trabajó con circulación continua de nitrógeno cuatro bandas.

El espectro de infrarrojo de la sustancia anhidra, realizada con una suspensión de Nujol, cambia fundamentalmente en relación con el de la especie hidratada; además de la desaparición de las bandas de agua, se observan notables cambios tanto para el estiramiento C-N como para el N-O.

En este caso, como puede verse en la figura 8, el estiramiento C-N presenta una única banda ancha e intensa en 2160 cm^{-1} que contiene dos inflexiones en 2148 y 2119 cm^{-1} respectivamente; si se comparan estos valores con los presentados en la Tabla X para la sustancia hidratada, se puede advertir que hay un notable corrimiento de la banda de mayor intensidad del estiramiento C-N hacia frecuencias mayores; también la vibración del enlace N-O se desplaza notablemente pero, en este caso, hacia frecuencias menores, apareciendo como una banda ancha e intensa y asimétrica ubicada en 1910 cm^{-1} .

Logicamente este cambio del espectro de infrarrojo debe atribuirse a una variación de la estructura cristalina de la forma anhidra, que se comprueba plenamente comparando los diagramas de polvo.

El diagrama de polvo de la sustancia anhidra fue obtenido con la cámara de alta temperatura, trabajando a 130°C y bajo circulación de nitrógeno. Los resultados obtenidos indican que la forma ~~anhidra~~ anhidra pertenece al sistema tetragonal y sus parámetros, así como los índices de Miller de cada una de las líneas de reflexión se describen en la Tabla XIV

TABLA XIV

Diagrama de polvo del nitroprusiato de sodio anhidro

Radiación usada : $K\alpha$ del Cu (filtro de Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-35

Temperatura de trabajo: 130°C

h k l	d abs.	d calc.	I/I ₀
0 0 2	5,715	5,725	35
1 0 2	5,035	5,025	15
1 2 1	4,249	4,260	100
2 0 2	3,815	3,820	10
2 2 0	3,622	3,630	15
2 2 1	3,460	3,460	8
1 2 3	2,940	2,938	50
0 0 4	2,860	2,862	10
2 3 1	2,752	2,760	15
1 3 3	2,468	2,479	15
3 2 3	2,290	2,297	40

Los parámetros obtenidos son los siguientes:

$$a=11,45 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c=10,24 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

El grupo espacial no pudo ser determinado en esta oportunidad, pues existen varias posibilidades para optar ninguna de las cuales ha podido ser descartada.

PENTACIANONITROSILFERRATOS (II) de POTASIO, AMONIO y

RUBIDIO

Estos tres compuestos fueron preparados a partir de una suspensión acuosa de nitroprusiato de plata, a la cual se agregó, gota a gota y agitando, respectivamente soluciones 0,1 N de KCl p.a., NH₄Br p.a. y RbCl p.a.

Las soluciones así obtenidas de K₂(Fe(CN)₅NO), (NH₄)₂(Fe(CN)₅NO) y Rb₂(Fe(CN)₅NO) fueron concentrados en un evaporador rotatorio a presión reducida, calentando con un baño de agua a 50°C. Los cristales obtenidos, de color pardo-rojizo, fueron secados en un desecador de vacío sobre ácido sulfúrico concentrado.

Los resultados de los análisis químicos y las densidades, hallados experimentalmente se detallan en la Tabla XV.

TABLA XV

	Análisis Químico		Densidad	
	% teórico	% experimental	d.calc.	d.exp.
K ₂ (Npr).H ₂ O	%Fe=17,90	%Fe=18,10	2,51	2,42
	% K=25,04	% K=23,90		
	%H ₂ O= 5,77	%H ₂ O= 5,92		
(NH ₄) ₂ (Npr).H ₂ O	%Fe=20,69	% Fe=21,30	2,40	2,42
	%NH ₃ =12,60	% Fe=12,40		
	%H ₂ O= 6,68	%H ₂ O= 6,90		
Rb ₂ (Npr).H ₂ O	% Fe=17,65	% Fe=17,50	2,81	2,86
	%H ₂ O= 4,45	%H ₂ O= 4,32		

Estructuras Cristalinas: Como sucede con otras sales de potasio, amonio y rubidio, las mismas son isoformas, lo

que es fácil de justificar debido a la proximidad de los radios iónicos de los tres cationes: $r(K)^+ = 1,33$ A; $r(NH_4^+) = 1,44$ A; $r(Rb^+) = 1,48$ A.

Los tres diagramas de polvo son muy similares entre sí y con el del $K_2(Ru(NO)Cl_5)^{46}$, sustancia que pertenece al sistema ortorrómbico, grupo espacial D_{2h}^{16} .

Los datos cristalográficos se detallan en las tablas XVI - XVII y XVIII

TABLA XVI

Datos cristalográficos para el $K_2(Fe(CN)_5NO) \cdot H_2O$

Radiación usada $K\alpha$ (filtro de NI)

Angulo barrido (2θ) $6 - 50^\circ$

h k l	d obs.	d. calc.	I/I ₀
1 1 0	7,35	7,32	12
0 0 1	6,76	6,75	5
0 2 0	5,748	5,750	15
1 0 1	5,450	5,460	70
1 1 1	4,968	4,956	5
2 0 0	4,580	4,590	20
1 2 1	3,970	3,970	100
2 0 1	3,770	3,792	30
0 0 2	3,395	3,380	5
1 0 2	3,196	3,190	5
2 2 1	3,152	3,163	5
1 3 1	3,110	3,110	6
1 1 2	3,035	3,058	2
0 2 2	2,898	2,900	15
1 2 2 3 0 1	2,777	2,780	80
2 0 2	2,746	2,738	50

2 1 2	2,660	2,650	12
3 2 1	2,505	2,501	3
3 3 0	2,391	2,388	8
4 0 0	2,332	2,320	8
2 4 1	2,285	2,287	8
2 3 2	2,230	2,220	10
1 1 3	2,177	2,170	5
4 2 0	2,130	2,132	5
1 5 1	2,072	2,085	4
4 2 1	2,046	2,038	5
2 4 2	1,9860	1,9851	10
0 6 0	1,9180	1,9065	4
3 0 3 4 4 0)	1,8200	1,8241	4

Los parámetros obtenidos son: $a = 9,18 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $b = 11,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $c = 6,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$

TABLA XVII

Datos cristalográficos para el $(\text{NH}_4)_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Radiación usada $\text{K}\alpha$ De Cu (filtro de Ni)

Angulo de barrido (2θ) 6 - 50°

h k l	d. obs.	d. calc.	I/I ₀
0 0 1	6,82	6,82	10
0 2 0	5,830	5,832	25
1 0 1	5,530	5,513	100
1 1 1	5,021	4,997	10
2 0 0	4,680	4,682	10
1 2 1	4,002	4,006	50
2 0 1	3,850	3,860	15
0 0 2	3,406	3,410	10
1 0 2	3,219	3,204	20
1 1 2	3,092	3,090	18
1 2 2	2,812	2,808	70
3 0 1			
2 0 2	2,709	2,710	60
2 1 2	2,700	2,683	8
3 2 1	2,565	2,551	8
4 0 0	2,345	2,340	5
2 3 2	2,258	2,248	10

Los parámetros de la celda unidad son:

$$a = 9,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 11,66 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 6,82 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

TABLA XVIII

Datos cristalográficos para el $\text{Rb}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})\cdot\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada $\text{K}\alpha$ De Cu (filtro de Ni)

Angulo de barrido (2θ) 6 - 50°

h k l	d. obs	d. calc.	I/I ₀
0 0 1	6,815	6,830	10
0 2 0	5,901	5,892	5
1 0 1	5,528	5,530	5
1 1 1	5,010	5,006	10
2 0 0	4,708	4,703	5
1 2 1	4,051	4,032	100
2 0 1	3,887	3,875	50
0 0 2	3,429	3,417	10
1 3 1	3,196	3,202	15
1 1 2	3,002	3,099	12
0 2 2	2,953	2,956	10
3 0 1	2,842	2,850	10
1 2 2	2,808	2,820	45
2 0 2	2,758	2,765	20
2 1 2	2,685	2,691	15
3 2 1	2,552	2,565	10
3 3 0	2,448	2,450	5
2 4 1	2,340	2,345	20
1 1 3	2,170	2,176	10
1 5 1	2,162	2,168	10
2 4 2	2,023	2,016	10

Los parámetros de la celda unidad son:

$$a = 9,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 11,71 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 6,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

De acuerdo con los valores de las densidades hallados experimentalmente, se determinó que el número de fórmulas por celda unidad es de cuatro.

Considerando los valores obtenidos para los parámetros, se observa un incremento lógico del volumen de la celda unidad a medida que aumenta el radio de los cationes en cuestión.

En las Tablas XVI - XVII y XVIII se puede verificar que se cumplen las siguientes reglas de extinción correspondientes al grupo espacial D_{2h}^{16} .

$$h \ k \ l = \text{ninguna}$$

$$0 \ k \ l = h + l = 2n$$

$$h \ 0 \ l = \text{ninguna}$$

$$h \ k \ 0 : h = 2n$$

$$h \ 0 \ 0 : h = 2n$$

De acuerdo a los resultados cristalográficos, se deduce que para el grupo espacial D_{2h}^{16} , los cuatro aniones que hay en la celda unidad deben ocupar indudablemente los sitios de simetría C_s , mientras que los ocho cationes y las cuatro moléculas de agua que, de acuerdo a la fórmula debe haber por cada celda unitaria, deben llenar los sitios de simetría C_1 .

Espectros de infrarrojo: Contrariamente a lo observado en el nitroprusiato de sodio, en estos compuestos las vibraciones de estiramiento del enlace O-H del agua no aparecen como picos agudos, sino que se observa una banda más ancha (que en el caso particular de la sal de amonio, apa-

rece parcialmente interferida por las vibraciones del estiramiento N-H lo que sugiere la presencia de puentes de hidrógeno⁴³⁾, más intenso que los que presentan los nitroprusiatos de sodio y bario.

Para la interpretación de las vibraciones características del agua reticular en estos tres compuestos, si se considera la existencia de interacciones mutuas entre los aniones de la celda unidad, se puede correlacionar el grupo factor D_{2h} con el grupo puntual C_{2v} propio de la molécula de agua, que de acuerdo a lo mencionado, ocupa en la red sitios de simetría C_1 , de manera similar a la realizada en el diagrama de correlación N° 1.

De aquel diagrama surge que, evidentemente, tanto los modos A_1 (ν_1 y ν_3) como los modos B_1 deben desdoblarse en tres componentes.

En los espectros de los nitroprusiatos de potasio y rubidio se observan cuatro de las seis bandas esperadas para el estiramiento OH y las tres (B_{1u} , B_{2u} , y B_{3u}) correspondientes a la deformación angular del agua, aunque en ambos casos una de ellas se manifiesta como una inflexión.

Las frecuencias características se presentan en la Tabla XIX.

Para la sal de amonio resulta practicamente imposible diferenciar las vibraciones de la deformación angular del agua, de las correspondientes a la deformación degenerada del ión amonio.

Los espectros de estos tres compuestos presentan, (como por ej. el del nitroprusiato de potasio en la figura 9) al igual que el del $K_2(Ru(NO)Cl_5)$ ⁴⁶⁾, dos bandas perfectamente definidas asociadas

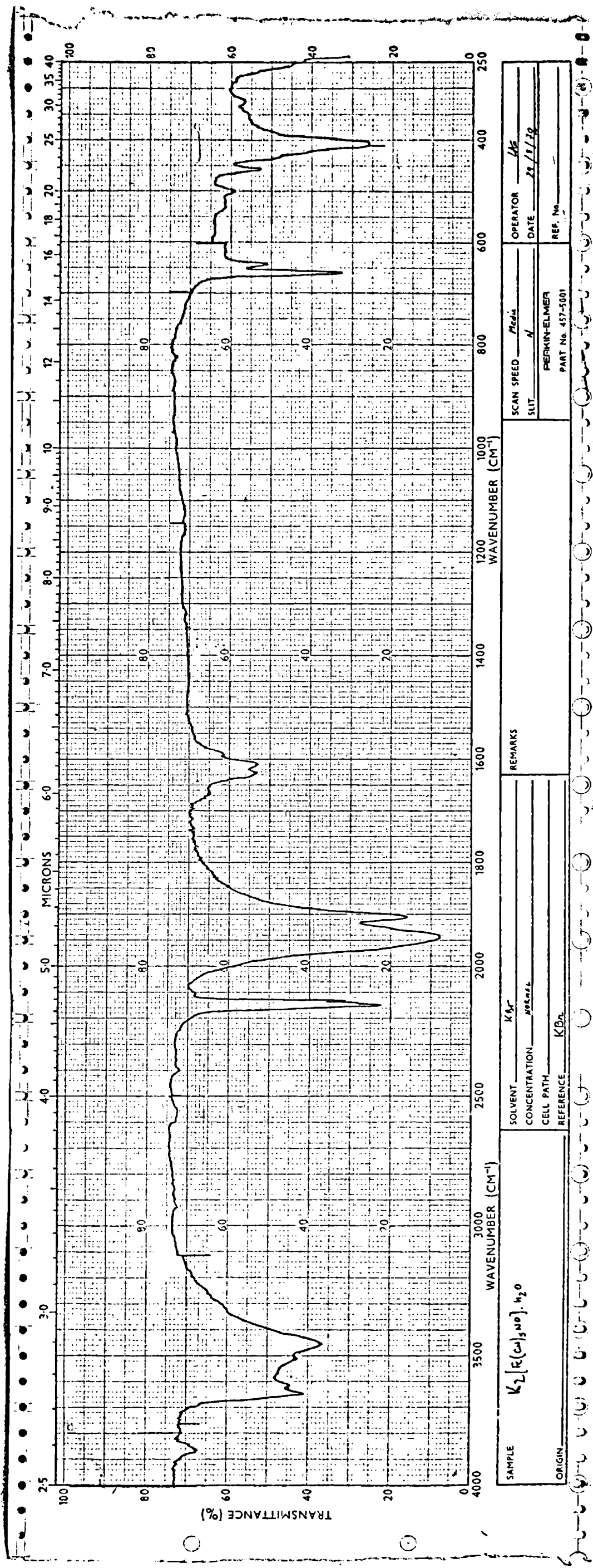


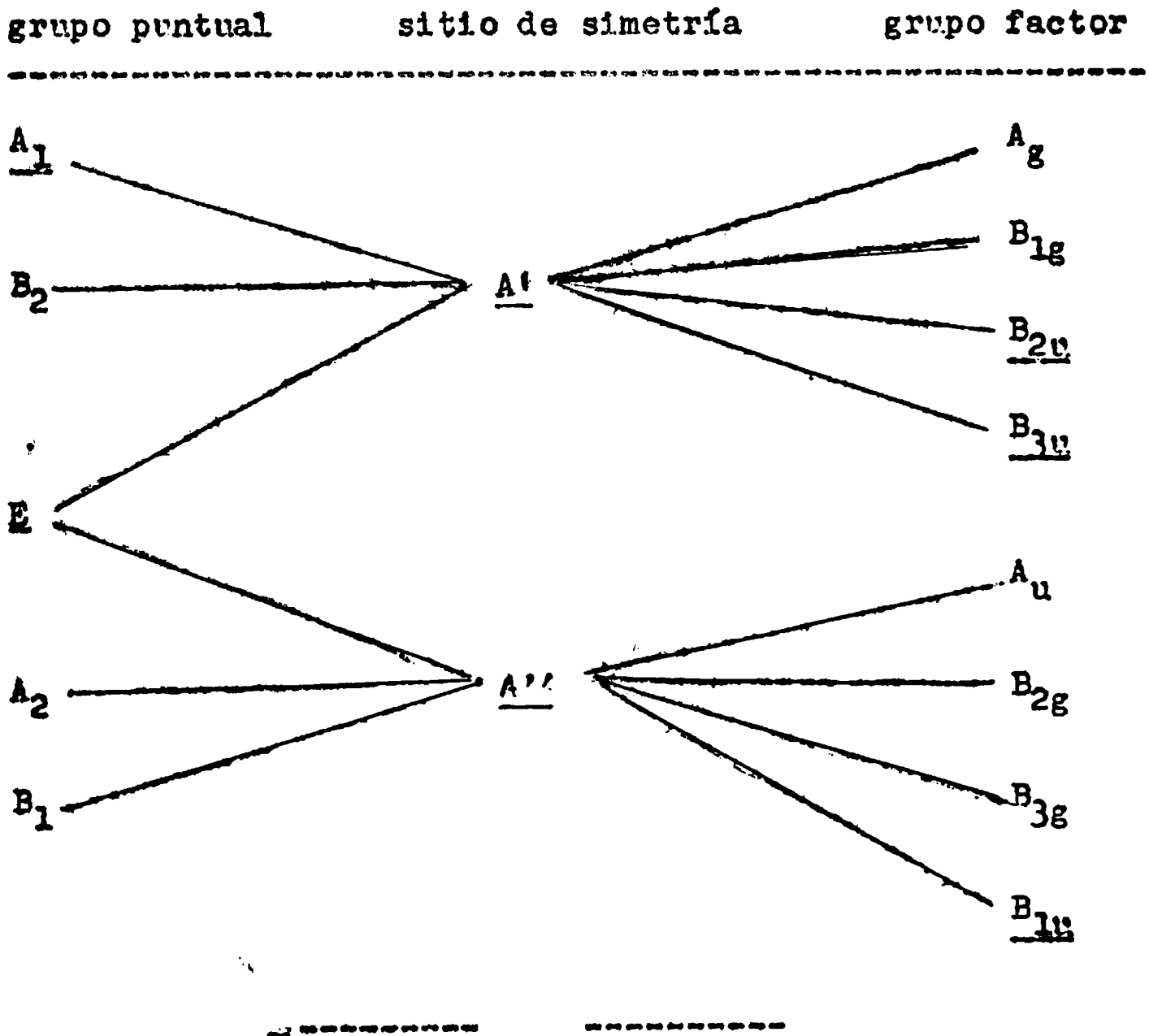
Figura No 9 Espectro de infrarrojo del $K_2(Fe(CN)_5NO) \cdot H_2O$, en pastilla de KBr , (Perkin Elmer 457).

la más intensa de las cuales se halla en $1940 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, en tanto que la otra, un poco más débil y aguda, se encuentra desplazada hacia frecuencias algo menores, cuyos valores se hallan en $1900 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

Este desdoblamiento se puede explicar, considerando la existencia de interacciones débiles entre los aniones que componen la celda unidad, para ello se hizo la correlación correspondiente aplicando el análisis por grupo factor.

Diagrama N° 2

Diagrama de correlación entre el grupo puntual C_{1v} , el sitio de simetría C_s y el grupo factor D_{2h} .



Como ya se ha mencionado, estos tres compuestos pertenecen al grupo espacial D_{2h}^{16} y por ende le corresponde el grupo factor D_{2h} , por lo tanto, en base a la correlación entre el grupo puntual C_{4v} y el grupo factor D_{2h} expuesta en el diagrama N° 2, se puede justificar la presencia de las dos bandas activas en infrarrojo (B_{2u} y B_{3u}) correspondientes al estiramiento N-O, que derivan precisamente del modo de simetría A_1 .

El número de bandas para el estiramiento CN es de cuatro ($2A_1 + B_1 + E$), tal cual estaba previsto para el grupo puntual C_{4v} . Estas bandas son menos simétricas y menos definidas que las correspondientes al nitroprusiato de sodio, cambio que puede ser atribuido, precisamente, a las interacciones entre los aniones que componen la celda unidad, aunque en el caso del estiramiento C-N no se alcanzan a producir desdoblamientos adicionales como el observado para el estiramiento N-O, el cual como se verá más adelante es mucho más sensible a los efectos estáticos y dinámicos y a otros, como la deshidratación y la deuteración.

De estas bandas de estiramiento C-N, lógicamente la más intensa, ubicada en $2142 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, corresponde al modo E.

Los valores de las frecuencias de vibración de estos tres compuestos se detallan en la Tabla XIX.

TABLA XIX

Frecuencia de las vibraciones características de los nitroprusiados de potasio, amonio y rubidio

$2 \nu_{\text{NO}}$	3870 d 3858 d	3855 d	3850 d
ν_{OH}	3648 m 3615 m 3510 i 3450 d	3640 m 3620 d 3530 i 3450 m	3630 m 3555 m 3480 i 3450 m
ν_{CN}	2160 i 2150 i 2145 f 2132 m	2182 d 2142 f 2128 i 2105 d	2165 m 2155 i 2140 f 2130 m
ν_{NO}	1942 mf 1906 f	1937 mf 1904 f	1936 mf 1895 f
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	1625 m 1620 i 1610 m	interferidas por vibraciones del catión	1635 m 1625 m 1620 i
$\delta_{\text{M-NO}}$	660 m	658 m	658 m
$\nu_{\text{M-N}}$	641 d	642 d	645 d
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	500 d	495 d	490 d
$\nu_{\text{M-C}}$	458 m	453 d	450 m
$\delta_{\text{M-CN}}$	430 f 422 f 412 m	430 m 408 f 396 m	430 f 405 f 395 i

NOTA: Npr = nitroprusiato

Además de las bandas ya citadas el espectro de infrarrojo de la sal de amonio también presenta las vibraciones características del catión, que como ya se ha dicho ocupan^{en} la red los sitios de simetría C_1 ; por lo tanto, en este caso cabe esperar, en principio, que todos los modos de vibración que se detallan en el diagrama siguiente sean activos en infrarrojo y aparezcan desdoblados, tal como realmente ocurre en el espectro.

Las vibraciones características del ión amonio se detallan en la tabla XX.

TABLA XX

Vibraciones características del ión amonio en el

$(NH_4)_2 Fe(CN)_5 NO \cdot H_2O$ N-H		def. sim
$(NH_4)_2(Npr)$	3025 m	1390 mf
	2955 m	1375 mf

PENTACIANONITROSILFERRATO (II) DE CESIO

El nitroprusiato de cesio, obtenido de igual forma que los anteriores, usando en este caso CsCl p.a., cristaliza en forma de agujas de color pardo-rojizo. La muestra secada en un desecador de vacío sobre ácido sulfúrico concentrado no contiene agua de cristalización.

Por análisis químico se determinó:

% Fe calculado = 15,99 % Fe hallado = 15,35

Diagrama de polvo: como no ha sido posible determinar el sistema cristalino, ni los parámetros correspondientes,

solo se indicarán las líneas de reflexión y sus correspondientes intensidades, las cuales se detallan en la tabla XXI.

TABLA XXI

Datos cristalográficos para el $\text{Cs}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})$

Radiación usada $\text{K}\alpha$ de Cu (filtro de Ni)

Angulo barrido ($10 - 50^\circ$)

d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
5,608	50	4,082	60	2,970	25
5,092	30	4,058	100	2,927	70
4,827	25	3,986	25	2,840	10
4,440	10	3,383	20	2,818	15
4,271	50	3,143	22	2,427	30

Espectro de infrarrojo: Los datos obtenidos del espectro de infrarrojo del pentacianonitrosilferrato (II) del cesio son detallados en la tabla siguiente.

TABLA XXII

Frecuencias de vibraciones del nitrosilato de cesio

Cs ₂ Npr	√CN	√NO	δ MNO √MN	δ MCN	√MO
	2148m	1929f	657m	498a	447m
2142m	1910m	649d		434m	
21371				415f	
2133f				415m	

Como se puede advertir en la Tabla XXII, los desdoblamientos observados para las vibraciones C-N y N-O, presentan una gran similitud con los de los espectros de los pentacianonitrosilferratos (II) de potasio, amonio y rubidio, a pesar de que la sal de cesio no es isoestructural con aquellas, podría pertenecer también al mismo grupo factor, o sea D_{2h} , ocupando el anión nitroprusiato los sitios de simetría C_s .

La similitud que presentan las vibraciones características del anión nitroprusiato en la sal de cesio con las de los tres cationes estudiados anteriormente, indica la poca influencia que tiene el agua de cristalización en estos últimos.

PENTACIANONITROSILFERRATO DE TETRAETILAMONIO

Esta sustancia fue preparada a partir de una suspensión acuosa de $Ag_2(Fe(CN)_5NO)$ tratada con una solución acuosa de $N(C_2H_5)_4Br$ p.a.. La solución obtenida fue concentrada en un evaporador rotatorio a presión reducida (10^{-3} mm.Hg) y $20^\circ C$ si la solución se calienta por encima de $40^\circ C$ la muestra se descompone rápidamente.

Secada en un desecador de vacío conteniendo ácido sulfúrico, la muestra cristaliza con una molécula de agua, pero cuando se la saca del secador absorbe agua con mucha facilidad.

Los resultados obtenidos mediante el análisis químico son los siguientes:

% calculados	% hallados
% Fe = 17,45	% Fe = 17,70
% H_2O = 5,60	% H_2O = 5,82

Debido al carácter higroscópico de esta sustancia

y a la facilidad con que se descompone cuando se la calienta, no fue posible registrar su diagrama de polvo.

Espectro de infrarrojo: El espectro de infrarrojo presenta un gran número de bandas, las cuales pueden subdividirse en dos clases, según pertenezcan al anión o al catión.

De las vibraciones correspondientes al anión nitroprusiato, que son las que interesan especialmente en este trabajo, la que pertenece a la vibración del estiramiento C-N se desdobra en cuatro bandas cuyas frecuencias son de 2166, 2155, 2146 y 2140 cm^{-1} respectivamente, siendo la última de ellas la de mayor intensidad y, por lo tanto, la hemos asignado al modo doblemente degenerado E.

La vibración de estiramiento del grupo NO, se encuentra notablemente desplazada hacia frecuencias mucho menores que la de los restantes nitroprusiatos ya estudiados; este desplazamiento está directamente relacionado con el radio iónico elevado del ión tetraetilamonio, es evidente que la disminución del poder polarizante del catión neutralizante reduce la interacción de este con el grupo NO, tal como se verá más adelante.

Al igual que en los nitroprusiatos anteriormente estudiados de, potasio, amonio, rubidio y cesio, también aquí la vibración de estiramiento NO aparece desdoblada, encontrándose una banda ancha e intensa en 1852 cm^{-1} que contiene una inflexión en 1884 cm^{-1} .

Las restantes vibraciones características del anión, se encuentran en las zonas de baja frecuencia; de ellas hemos asignado a la deformación M-NO y al estiramiento M-N las encontradas en 659 y en 652 cm^{-1} respectivamente siendo la primera de ellas de mediana intensidad, en tanto que la otra es más débil.

El gran número de bandas que aparecen en la zona de baja frecuencia hace imposible asignar las bandas del estiramiento M-C, puesto que ellas aparecen interferidas con las vibraciones propias del catión tetraetilamonio.

PENTACIANONITROSILFERRATO DE BARIO

La solución acuosa de nitroprusiato de bario fue obtenida por agregado en cantidades estequiométricas de una solución de BaCl₂ sobre suspensión de nitroprusiato de plata, recién preparada.

Evaporando lentamente la solución en un baño termostaticado a 40°C se obtuvieron cristales aciculares de color rojo parduzco, que fueron conservados en un desecador sobre H₂SO₄ concentrado. En estas condiciones la sustancia cristaliza con dos moléculas de agua.

Los resultados del análisis químico se presentan en la Tabla XXIII

TABLA XXIII

Resultados del análisis químico y densidad del



% calc.	% hallado	dens.calc.	dens.exp.
Fe = 14,30	Fe = 13,85	2,04	2.07
Ba = 35,28	Ba = 34,15		
H ₂ O = 9,25	H ₂ O = 9,89		

Estructura cristalina: La estructura cristalina del nitroprusiato de bario fue determinada recientemente por Lanfranconi y Álvarez¹⁵⁷⁾ y sus resultados fueron usados en este trabajo para la interpretación del diagrama de polvo correspondiente. Estos autores determinaron que la sustancia cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial

Nº 29 C_{2v}^5 y los parámetros son $a = 19,47 \text{ \AA}$, $b = 7,63 \text{ \AA}$ y $c = 8,61 \text{ \AA}$.

A partir de estos resultados, se han afinado los parámetros y se adjudicaron los índices de Miller a cada una de las líneas de reflexión que presenta el diagrama de polvo, estos valores se presentan en la Tabla XXIV.

TABLA XXIV

Datos cristalográficos del $Ba(Fe(CN)_5NO) \cdot 2 H_2O$

Radiación usada $K\alpha$ del Cu (Filtro de Ni)

Angulo barrido ($10 - 45^\circ$)

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
0 3 0	6,435	6,464	3
1 1 1	5,465	5,468	10
1 2 1	4,903	4,896	50
0 4 0	4,839	4,848	100
2 1 0	4,280	4,276	10
1 3 1	4,275	4,275	10
1 4 0	4,234	4,243	10
2 0 1	3,787	3,785	3
2 3 1	3,276	3,266	3
1 5 1	3,209	3,206	3
2 1 4 0 4 2	2,978	2,983	10
2 0 2	2,849	2,849	3
1 6 1	2,813	2,811	20
0 2 6	2,591	2,598	15
0 6 2	2,448	2,448	12
0 1 0	2,425	2,424	10
1 2 3	2,333	2,333	12

$$b = 19,39 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$a = 8,76 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c = 7,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Los índices de Miller asignados cumplen perfectamente las condiciones de extinción propuestas para el grupo espacial C_{2v}^5 .

h k l : ninguna	h 0 0 : h = 2n
0 k l : l = 2h	0 k 0 : ninguna
h 0 l : h = 2n	0 0 l : l = 2n
h k 0 : ninguna	

De acuerdo al valor de la densidad se determinó que el número de fórmulas por celda unidad es cuatro.

Mediante las Tablas Internacionales de Cristalografía se determinó que, tanto el anión nitroprusiato como las moléculas de agua ocupan en la red sitios de simetría C_1 .

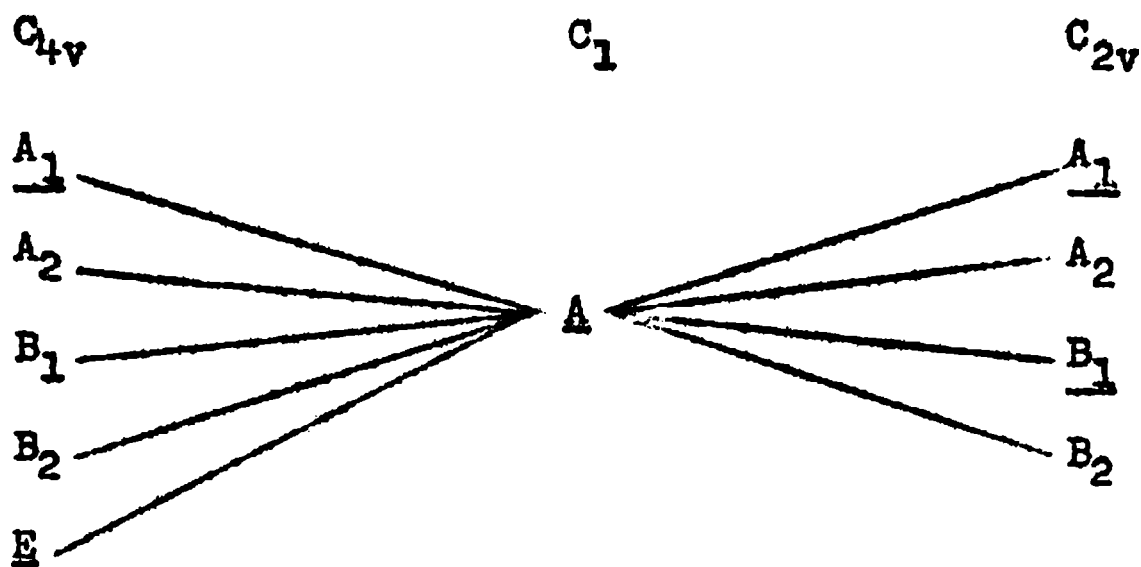
Espectro de infrarrojo: Las vibraciones características que presenta el espectro se detallan en la Tabla XXV.

TABLA XXV

$2 \nu_{NO}$	ν_{OH}	ν_{CN}	ν_{NO}	δ_{H_2O}
3870 ag	3625f, ag	2152mf, ag	1960mf, ag	1613fag
	3588 i	2108d, ag	1936mf, ag	
	3555f, ag			
	3500 i			
δ_{M-NO}	ν_{M-N}	δ_{M-CN}	δ_{H_2O}	
664m, ag	648d, ag	ν_{M-O}	375 d	
		502d, ag		
		441m, ag		
		419m, an-		
		323 d		

Considerando la posibilidad de interacciones mutuas entre los aniones de la red, es factible plantear un diagrama de correlación entre el grupo puntual C_{4v} y el grupo factor C_{2v} , como se muestra a continuación:

Diagrama de correlación N° 3



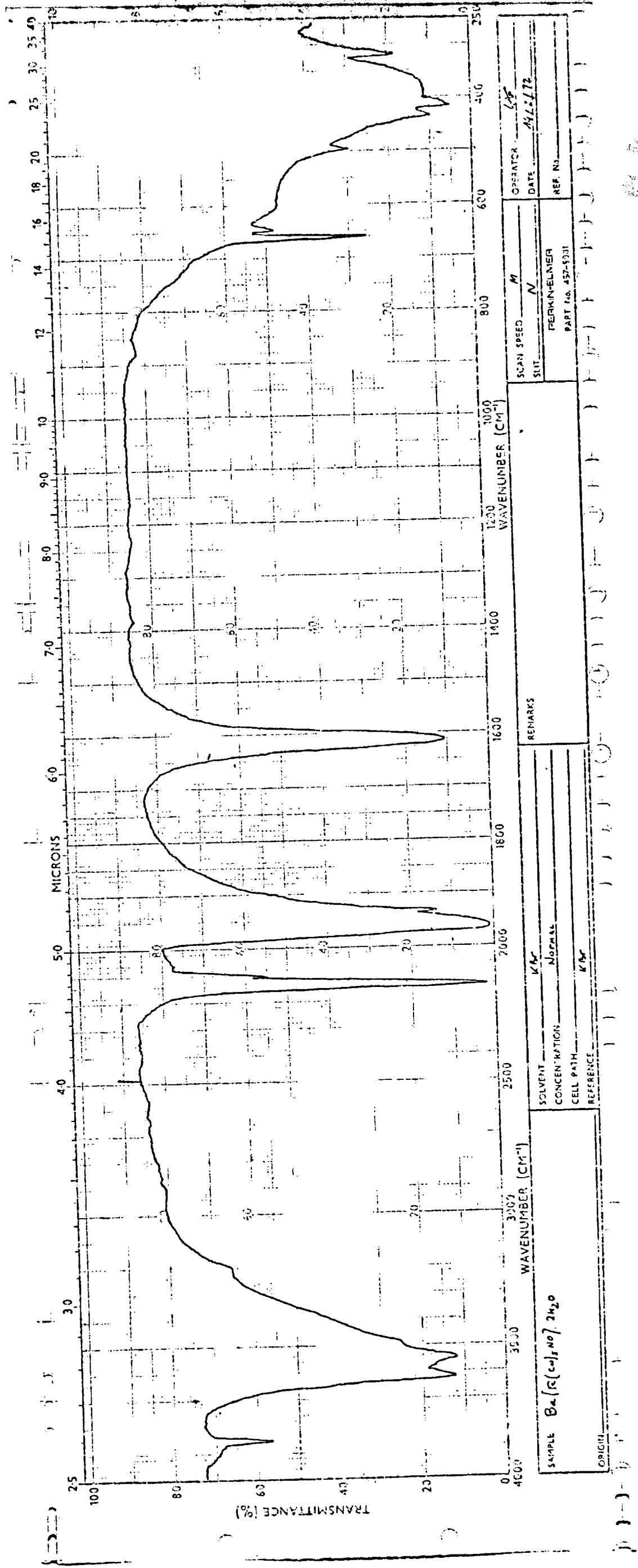
De acuerdo a éste diagrama, debe esperarse que la vibración de estiramiento NO se encuentre desdoblada en dos componentes (A_1 y B_1), este hecho se verifica en el espectro ya que se observan dos bandas muy intensas en 1960 y 1939 cm^{-1} .

En cambio, para la vibración de estiramiento CN sucede al igual que para los nitroprusiatos de los metales alcalinos, que el número de bandas que predice el diagrama de correlación es inferior al obtenido experimentalmente; como ya se dijo anteriormente, las vibraciones CN son mucho menos afectadas por las interacciones entre los aniones, que las vibraciones NO.

En este caso el espectro registrado a temperatura ambiente solo contiene dos bandas situadas en 2152 y 2108 cm^{-1} respectivamente, tal como puede verse en la figura N° 1.2.

Sin embargo en el espectro realizado a baja temperatura se manifiestan desdoblamientos adicionales: además

Figura No10 Espectro de infrarrojo del $\text{Ba}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en pastilla de KBr, Perkin Elmer 457.



de las bandas citadas, se observa otra banda intensa en 2160 y una inflexión en 2172; por otra parte, en el espectro realizado en estas condiciones, las bandas correspondientes al estiramiento NO solo presentan un ligero corrimiento hacia frecuencias superiores (1965 y 1939 cm^{-1} respectivamente).

En lo que se refiere a las vibraciones características del agua, el espectro muestra una notable similitud con el del nitroprusiato de sodio hidratado, pues también se observan dos bandas agudas, que en este caso se ubican en 3625 y 3555 cm^{-1} y que corresponden respectivamente a las vibraciones de estiramiento antisimétrico ν_3 y simétrico ν_1 del enlace OH; mientras que la vibración correspondiente a la deformación angular del agua ν_2 se manifiesta como un pico agudo de mediana intensidad, situado a 1613 cm^{-1} .

Las posiciones y formas de esas bandas, demuestran como ya se dijo anteriormente, que las moléculas de agua solo pueden estar unidas a las aniones por puentes de hidrógeno muy débiles.

En la zona de baja frecuencia, en el espectro realizado en condiciones normales, sólo se observa una banda asociada a movimientos libracionales del agua situada en 375 cm^{-1} , en cambio en el espectro corrido a baja temperatura además de la banda ya citada, se presentan otras dos en 565 y 475 cm^{-1} que pueden ser asignadas en los modos R_c y R_A respectivamente.

La deshidratación de la muestra produce un desplazamiento bastante notable de las bandas CN y NO más intensas hacia frecuencias inferiores y también un gran aumento del semiancho de cada una de ellas.

Ese desplazamiento puede deberse, como sucede en el caso del nitroprusiato de sodio, a un cambio de la estructura cristalina.

El espectro de infrarrojo del nitroprusiato de bario anhidro, realizado con la técnica de "mull" en Nujol presenta las siguientes bandas:

2√ NO	√ CN	√ NO	δ̄ M-NO	√ MN
3844 d	2142 f	1944 f	658 m, ag	645 i

PENTACIANONITROSILFERRATO DE ESTRONCIO

El procedimiento utilizado para la preparación de este compuesto es similar al empleado para el nitroprusiato de bario.

Los cristales obtenidos de color rojizo, fueron secados en desecador de vacío, utilizando H₂SO₄ concentrado como agente deshidratante.

Los resultados de los análisis químicos y los valores teórico y experimental de la densidad se tabulan a continuación:

TABLA XXVI

Resultados del análisis químico del Sr(Fe(CN)₅NO).4H₂O

Análisis Químico		densidad	
calculado	hallado	calc.	exp.
%Fe =14,88	%Fe =14,80	1,95	1,97
%Sr =23,20	%Sr =23,05		
%H ₂ O =19,20	%H ₂ O =19,72		

Cabe hacer notar que durante la realización de este trabajo se ha observado que las soluciones acuosas de nitroprusiato de estroncio se descomponen mucho más rápida-

mente que las de sus congéneres calcio y bario; esto ha servido de base para la realización de un estudio térmico de varios nitroprusiados cuyos resultados se presentarán mas adelante.

Estructura cristalina: La estructura cristalina del nitroprusiato de estroncio fue determinada por Lanfranconi y Alvarez¹⁵⁷⁾, mediante difracción de rayos X sobre un monocristal obtenido en nuestro laboratorio, esta sustancia cristaliza en el sistema monoclinico y los parámetros medidos son los siguientes: $a = 20,24\text{A}$; $b = 7,56\text{A}$; $c = 8,47\text{A}$ y $\beta = 99^\circ$

Mediante el análisis del diagrama de polvo hemos afinado los parámetros y asignado índices de Miller a cada una de las líneas de reflexión. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla XXVII

Tabla XXVII

Datos cristalográficos del $\text{Sr}(\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Radiación usada $K \alpha$ del Cu(filtro : Ni)

Angulo barrido (2θ) $10 - 50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	9,980	9,934	10
1 1 1	5,246	5,241	15
4 0 0	4,958	4,967	100
-3 1 1	4,495	4,488	20
4 1 0	4,133	4,143	10
3 1 1	4,076	4,076	10
6 0 0	3,308	3,311	25
-6 0 2	2,796	2,798	20
7 1 0	2,655	2,655	10
-3 1 3	2,549	2,546	4
1 3 0	2,484	2,484	10

-5 2 2	2,395	2,395	5
-8 0 2	2,280	2,284	2
0 0 4	2,079	2,083	2
5 1 3	2,050	2,054	2
7 2 2	1,900	1,899	2
2 4 0	1,844	1,845	5
4 4 0	1,755	1,756	3

$$a = 20,08 \pm 0,02$$

$$b = 7,51 \pm 0,04$$

$$c = 8,42 \pm 0,02$$

$$V = 98,36 \pm 0,25$$

Mediante el valor experimental de la densidad se determinó que el número de moléculas por celda unidad es cuatro.

Para la determinación del grupo espacial, existían, en principio, dos opciones entre los grupos Nº 5 C_2 y Nº 8 C_m , considerando que el grupo espacial más factible es el Nº 5.

Las Tablas Internacionales de Cristalografía⁵⁾ predicen que los aniones nitroprusiato ocupan sitios de simetría C_2 en tanto que los cuatro cationes y las dieciseis moléculas de agua que hay en la celda unidad se ubican en sitios de simetría C_1 .

Espectro de infrarrojo: Las vibraciones características del espectro de infrarrojo del nitroprusiato de estroncio se presentan en la Tabla XXVIII.

TABLA XXVIII

Frecuencias de vibración características del espectro del $Sr(Fe(CN)_5NO) \cdot 4H_2O$.

$2 \nu_{\text{NO}}$	ν_{OH}	ν_{CN}	ν_{NO}	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta_{\text{M-N-O}}$
3868d	3630m	2155f	1970f	1610m	660m

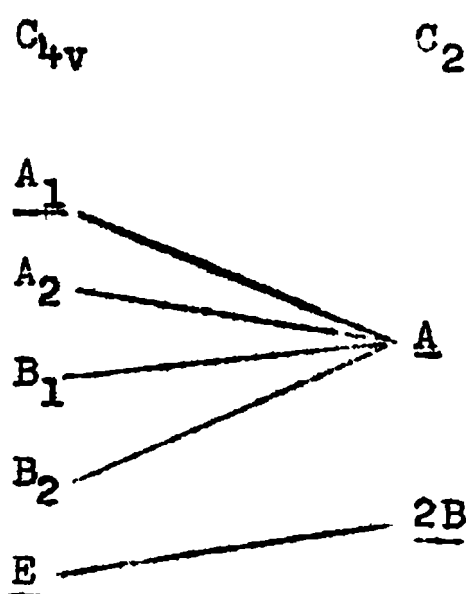
3550m 2110f

ca3435m, an

$\nu_{\text{M-N}}$	$\delta_{\text{M-CN}}$	$\zeta_{\text{H}_2\text{O}}$
	$\nu_{\text{M-C}}$	
645d	510d 420m	400d
	440d 325d	

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, en anión nitroprusiato ocupa sitios de simetría C_2 , la aplicación del método de Halford ⁹⁾ admite entonces la siguiente correlación entre el grupo puntual C_{4v} y el sitio de simetría C_2 .

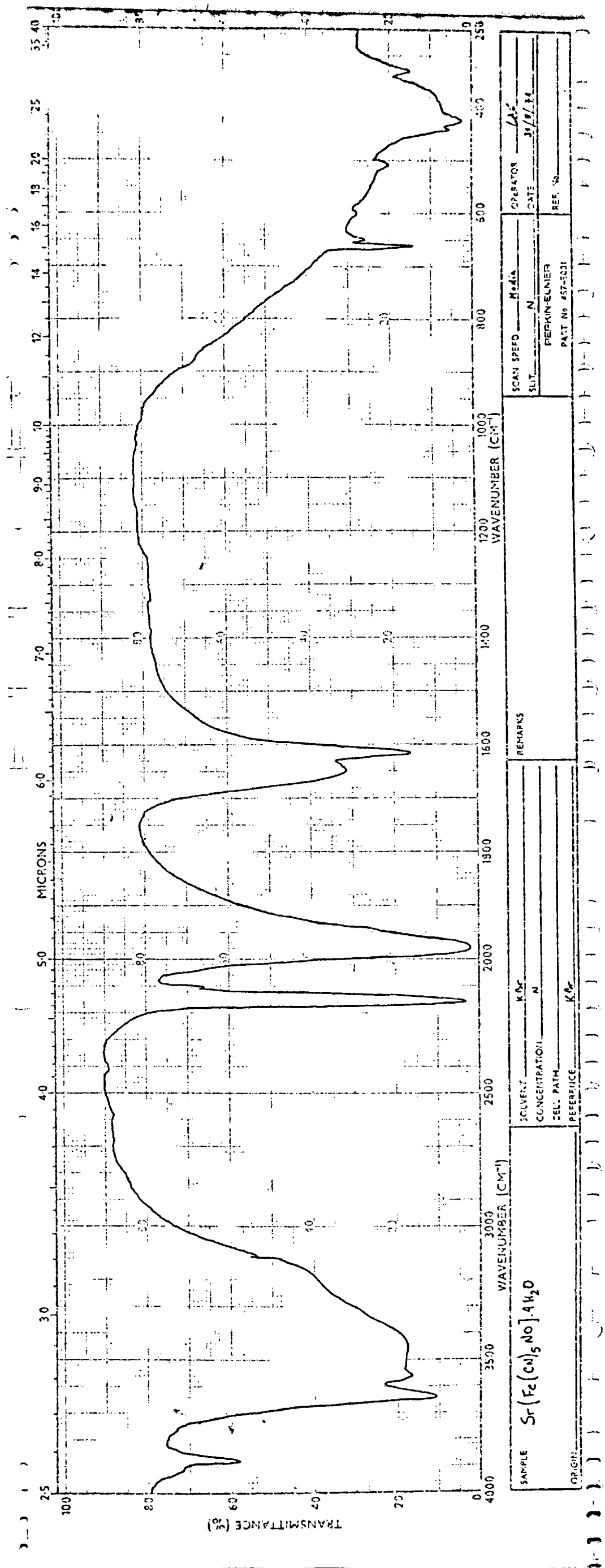
Diagrama de correlación N° 4



Es de hacer notar que en este caso no se consideran las interacciones mutuas entre las moléculas de la misma celda unidad, pues el grupo factor se corresponde con la simetría del sitio.

A partir del diagrama de correlación N° 4, cabe esperar que la vibración de estiramiento CN se desdoble en cuatro bandas (2 A y 2 B), sin embargo sólo se observa una banda situada en 2155 cm^{-1} : pues la banda de intensi-

Figura No 11 Espectro de infrarrojo del $\text{Sr}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en pastilla de KBr ; Perkin Elmer 457.



dad débil ubicada en 2110 cm^{-1} ha sido asignada por comparación con el espectro del nitroprusiato de sodio a efectos isotópicos.

La vibración de estiramiento NO se manifiesta como una banda ancha e intensa cuyo máximo puede estimarse en 1970 cm^{-1} , que presenta una marcada asimetría en su flanco izquierdo, causada probablemente por la interacción del grupo NO con las moléculas de agua del retículo cristalino.

Con respecto a las vibraciones características del agua, este espectro presenta un pico agudo de mediana intensidad en 3630 cm^{-1} y una banda ancha que se extiende desde 3580 hasta aproximadamente 3100 cm^{-1} con dos máximos ubicados en 3550 y 3435 cm^{-1} ; la extensión notable de la banda de estiramiento OH parece indicar la presencia de agua fuertemente ligada por puentes de hidrógeno.

Por otra parte, este espectro muestra notable similitud en lo que respecta a las vibraciones características del agua, con los de algunos de los nitroprusiats de iones bivalentes de transición (Hierro(II), cobalto y níquel) que más adelante se discutirán con detalle. Esa semejanza se manifiesta no sólo en la zona de los estiramientos sino también en las regiones correspondientes a la deformación angular y a los movimientos libracionales. En el caso del modo ν_2 (deformación angular) se observa una banda aguda situada en 1610 cm^{-1} , que está yuxtapuesta sobre una base ancha; mientras que en la zona de baja frecuencia el espectro presenta una banda ancha originada por movimientos libracionales del agua que comienza a insinuarse cerca de los 850 cm^{-1} y cuyo máximo puede estimarse en 400 cm^{-1} .

PENTACIANONITROSILFERRATO (II) DE CALCIO

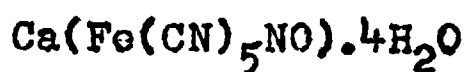
El procedimiento seguido para la preparación de esta sustancia ha sido exactamente el mismo que para los anteriores.

Los cristales obtenidos, de forma laminar y color rojo.

Los resultados de los análisis químicos, así como el valor calculado y el experimental de la densidad, se presentan en la tabla XXIX.

TABLA XXIX

Resultados de los análisis químico y densidad del



Análisis Químico		densidad	
calc.	hallado	calc.	exp.
%Fe = 17,03	%Fe = 17,17	1,53	1,51
%Ca = 12,22	%Ca = 12,55		
%H ₂ O = 21,96	%H ₂ O = 21,15		

Estructura cristalina: La estructura cristalina de este compuesto, fue determinada recientemente por Lanfranconi y Alvarez,¹⁵⁷⁾ mediante la técnica de difracción de rayos X de un monocristal obtenido en nuestro laboratorio, la sustancia pertenece al sistema triclinico y los parámetros obtenidos son los siguientes: $a = 9,34 \text{ \AA}$; $b = 10,102 \text{ \AA}$; $c = 7,428$; $\alpha = 107,02$ $\beta = 72,40$ y $\gamma = 106,514$.

En nuestro trabajo se logró indicar las líneas de reflexión del diagrama de polvo, y se afinaron los parámetros. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XXX.

TABLA XXX

Datos cristalográficos del $\text{Ca}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada $K\alpha$ del Cu (filtro de Ni)

Angulo barrido (2θ) $10 - 50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
1 0 0	8,988	8,930	10
-1 0 1	6,237	6,248	3
-1 1 0	5,716	5,682	8
0 1 1	5,308	5,288	3
1 2 0	4,627	4,624	100
-2-1 1	4,439	4,426	5
0-2 1	4,266	4,258	80
-2-2 1	3,843	3,834	2
2 2 0	3,757	3,749	5
0 0 2	3,680	3,676	20
1 2 1	3,506	3,503	3
2 1 1	3,466	3,462	3
-2 0 2	3,116	3,124	20
0 3 0	3,053	3,060	25
0-3 1	3,023	3,028	5
-3 0 1	2,949	2,949	10
3 2 0	2,880	2,880	10
-3-1 2	2,718	2,716	10
-1-1 3	2,567	2,566	15
2 1 2	2,539	2,539	20
-4-2 1	2,350	2,350	15
4 2 0	2,264	2,265	2
-3-1 3	2,201	2,201	2
3 3 1	2,175	2,177	7
0 3 2	2,165	2,166	3
-1 3 2	2,065	2,064	2

5-1 1	1,899	1,897	7
3 4 1	1,891	1,891	3
4 3 1	1,878	1,876	10

$$\begin{aligned}
 a &= 9,56 \pm 0,01 \text{ \AA} & = 104 \text{ 06} \pm 0,08 \\
 b &= 9,93 \pm 0,01 \text{ \AA} & = 71 \text{ 75} \pm 0,10 \\
 c &= 7,70 \pm 0,01 \text{ \AA} & = 103 \text{ 86} \pm 0,09
 \end{aligned}$$

Del valor experimental de la densidad surge que el número de moléculas por celda unidad es cuatro.

Para la determinación del grupo espacial se ha podido elegir, entre las dos opciones posibles para el sistema triclinico, al grupo N°2 (C_2^1) por el centro de inversión.

Espectro de infrarrojo: En la Tabla XXXI se detallan las vibraciones características del nitroprusiato de calcio.

TABLA XXXI

$2 \nu_{NO}$	ν_{OH}	ν_{CN}	ν_{NO}	δ_{H_2O}
3870d	3630m, ag	2174m, ag	1964f	1627m, ag
	3612m, ag	2167m, ag	1956f	1605f, ag
	3552d	2155f, ag		
	3452m	2141f, ag		
	ca3377m, an			
	ca3223m, dif.			
δ_{M-NO}	ν_{M-N}	δ_{M-CN} ν_{M-C}		δ_{H_2O}
660 d	645 i	434i 326d		ca 799m, an
		426f 302d		546d
		415i		375d

El desdoblamiento de la vibración NO no es muy nítido.

En lo que se refiere a las vibraciones del agua de cristalización, el espectro es muy similar al que presen-

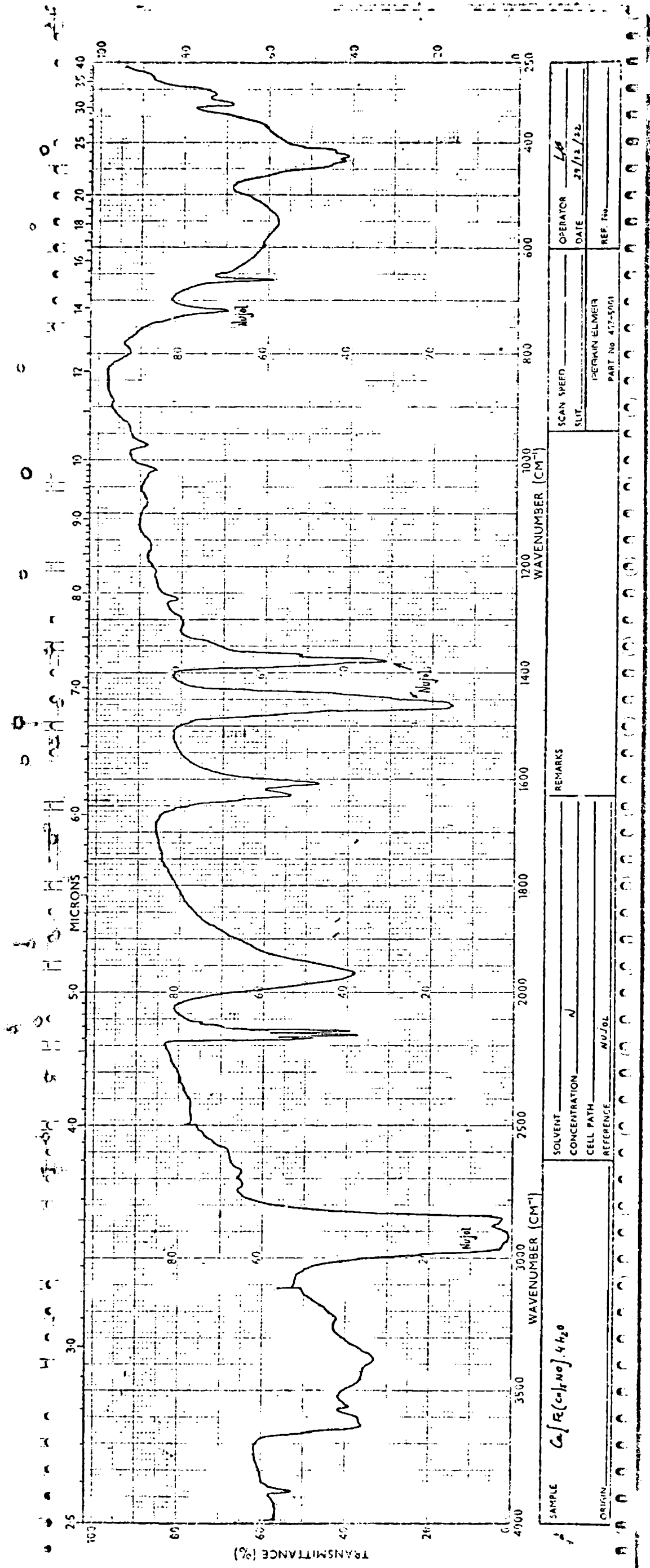


Figura No 12 Espectro de infrarrojo del Ca(Fe(CN)₅NO)·4H₂O, en mull de Nujol, P.Elmer 457.

tan los nitroprusiatos de manganeso y zinc,

En la zona de los estiramientos el espectro presenta una gran cantidad de bandas, que se extienden desde 3680 cm^{-1} hasta aproximadamente 3100 cm^{-1} ; igualmente que para el nitroprusiato de estroncio la gran extensión de las bandas hace suponer la presencia de puentes de hidrógeno mucho más fuertes que los presentados por los nitroprusiatos de sodio y de bario.

También en la zona de la deformación angular se observa un desdoblamiento similar al que se presenta, como se verá más adelante, al presentado por los espectros de los nitroprusiatos de manganeso y zinc, pues se observan dos bandas, la más intensa está ubicada en 1605 cm^{-1} y la otra en 1614 cm^{-1} .

En la zona de baja frecuencia, se observan además de las vibraciones características del anión nitroprusiato, varias bandas que hemos asignado a movimientos libracionales del agua, ellas están situadas en 799, 546 y 375 cm^{-1} .

PENTACIANONITROSILFERRATOS (II) DE CATIONES BIVALENTES DE TRANSICION DE ESTRUCTURA CUBICA O SEUDOCUBICA

Estos pentacianonitrosilferratos (II) son muy insolubles en agua, con excepción de la sal de manganeso, la que para ser precipitada cuantitativamente de la solución acuosa madre requiere el agregado de un 50% de etanol.

Los precipitados obtenidos fueron lavados repetidas veces con agua destilada, en caso necesario, con solución hidroalcohólica al 50%, y posteriormente fueron secados al vacío sobre ácido sulfúrico concentrado hasta peso constante.

Los resultados analíticos están reunidos en la Tabla XXXII; en ella también se incluyen los colores de las sustancias y los resultados de las densidades halladas directamente por el método pycnométrico y las calculadas a partir de los datos roentgenográficos.

Es de hacer notar que mientras se realizaba el presente trabajo apareció una publicación de Ayers y Waggoner⁴⁷ en la que se describen las estructuras y propiedades de algunos de los nitroprusiatos estudiados por nosotros.

Entre otras diferencias sustanciales, resultan muy curiosas las que se observan en relación al grado de hidratación atribuido a uno y otro trabajo a los nitroprusiatos de transición. Si bien son comunes diferencias en este aspecto en sustancias del tipo de las aquí tratadas, sorprende que Ayers y Waggoner, secando simplemente al aire sus precipitados, llegaron a obtener dos de ellas anhidra, circunstancia que no hemos podido corroborar a pesar de que nuestras condiciones de secado han sido más drásticas.

TABLA XXXII

Análisis químico y propiedades físicas de los pentaciano - nitrosilferratos (II) cúbicos.

Muestra y color	Análisis Químico..		densidad	
	%calc.	% hallado	calc.	exp.
Mn Npr. $2H_2O$ rosa pálido	%Fe = 18,21	%Fe = 18,46	1,73	1,75
	%Mn = 17,92	%Mn = 17,52		
	%H ₂ O = 11,79	%H ₂ O = 12,02		
Fe Npr. $4H_2O$ castaño	%Fe = 32,48	%Fe = 32,64	1,98	1,99
	%H ₂ O = 20,92	%H ₂ O = 20,25		
Co Npr. $6H_2O$ rosa	%Fe = 14,58	%Fe = 14,69	2,25	2,18
	%Co = 15,28	%Co = 15,46		
	%H ₂ O = 28,20	%H ₂ O = 27,51		
Ni Npr. $4H_2O$ gris	%Fe = 16,15	%Fe = 15,52	2,11	2,06
	%Ni = 16,90	%Ni = 16,03		
	%H ₂ O = 20,97	%H ₂ O = 21,15		
Zn Npr. $3H_2O$	%Fe = 16,65	%Fe = 16,82	2,01	1,98
	%Zn = 19,50	%Zn = 19,57		
	%H ₂ O = 16,11	%H ₂ O = 15,94		

NOTA : Npr.: nitroprusiato

Con fines comparativos, a continuación se presentan los resultados obtenidos en uno y otro trabajo en lo que se refiere al grado de hidratación.

Ayers y Waggoner⁴⁷⁾

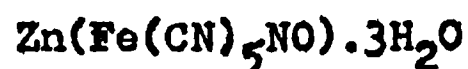
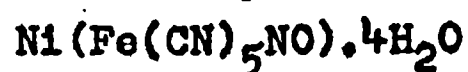
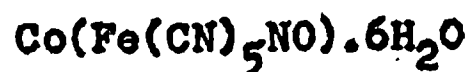
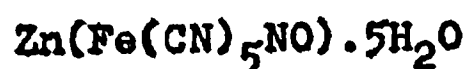
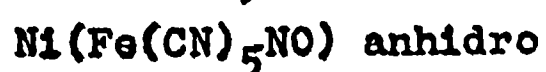
En este trabajo

Mn(Fe(CN)₅NO) anhidro

Mn(Fe(CN)₅NO).2H₂O

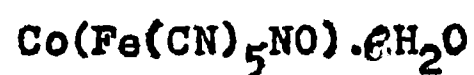
Fe(Fe(CN)₅NO) no se menciona

Fe(Fe(CN)₅NO).4H₂O



ESTRUCTURAS CRISTALINAS : Los diagramas de polvo que hemos obtenido para estos cinco compuestos resultaron ser muy similares entre sí y a los que se obtienen en general para los hexacianometalatos de transición cúbicos.

Para estudiar esta analogía se presentan en forma comparativa los datos de difracción obtenidos para las líneas de reflexión más intensa del $\text{Co}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y del $\text{K}_2\text{Co}(\text{Fe}(\text{CN})_6) \cdot x\text{H}_2\text{O}$; esta última sustancia fue preparada por precipitación directa a partir de soluciones de hexacianoferrato (II) de potasio y cloruro de cobalto (II) en cantidades estequiométricas, operando de la misma manera que para el nitroprusiato de cobalto.



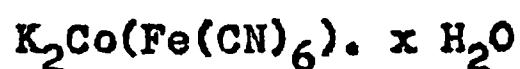
d obs.	I/I ₀
--------	------------------

5,185	100
-------	-----

3,668	50
-------	----

2,316	40
-------	----

2,545	33
-------	----



d obs.	I/I ₀
--------	------------------

5,08	100
------	-----

3,58	70
------	----

2,260	20
-------	----

2,53	40
------	----

Los diagramas presentados coinciden con los de otros hexacianometalatos de fórmulas diversas, a los que se les atribuye el grupo espacial cúbico O_h^5 ($Fm\bar{3}m$, N^o 225). La red cristalina básica asignada a esos hexacianometalatos está relacionada con la del cloruro de sodio y en ella se producen modificaciones cuando la estequiometría se aparta de la correspondiente a la fórmula $M(\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6)$.

Cuando por exigencia de la estequiometría el número de cationes supera al de aniones, hasta hace muy poco tiem-

po se aceptaba sin mayor discusión que los cationes excedentes se ubicaban en huecos de la red básica. Sin embargo recientemente Ludi ⁶³⁾104) propuso una estructura cristalina distinta por lo menos para los hexacianocobaltatos: (III) de cobalto, cadmio y manganeso, a los que estudiara en forma de monocristales, así como también para el cianuro de cobalto (II) parcialmente oxidado, al que corresponde formular mejor como hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). La nueva estructura difiere de la descrita anteriormente en que la estequiometría se mantiene a costa de eliminar aniones de la red básica del tipo de cloruro de sodio, hasta reducir la relación entre el número de cationes y el de aniones contenidos en la celda unidad al requerido por la estequiometría es decir 3:2 para los compuestos de fórmula $M_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$, aún a costa de reducir el contenido de la celda unidad a un número fraccionario ($1\frac{1}{3}$ para $M_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$). Esta última circunstancia no es de cualquier manera novedosa ya que aún en el modelo primitivo, para los compuestos de fórmula $M_4(\text{M}(\text{CN})_6)_3$ era necesario admitir ese número de moléculas por celda unidad ⁶⁰⁾.

En los dos casos el grupo espacial aceptado es el O_h^5 mencionado anteriormente.

Parte de las moléculas de agua de hidratación ocupan según ambos modelos, las mismas posiciones intersticiales - cubos elementales - circunstancia que les confiere carácter zeolítico.

Las restantes moléculas de agua se coordinarían con los cationes y mediante puentes de hidrógeno a la nube electrónica pi del grupo NO y eventualmente CN pero en forma diferente en cada caso.

En el modelo más antiguo se llegarían a los cationes intersticiales llegando a formar octaedros mientras que según el más reciente las moléculas de agua ocuparían las posiciones de coordinación dejadas libres por los aniones

faltantes (la constitución del poliedro de coordinación alrededor del ión divalente sería, en promedio, $(M N_4(H_2O)_2)$

Es obvio que las densidades esperadas de ambos modelos deben ser muy diferentes, naturalmente que para el mismo número de moléculas de agua de hidratación. Sin embargo, a pesar de las discrepancias en las cantidades de agua observadas por diferentes autores para una misma sustancia, las diferencias no alcanzan de ninguna manera a salvar la gran distancia que media entre las densidades calculadas para ambos modelos.

Tomando un ejemplo se puede mencionar que la densidad calculada según el modelo de Weiser y col.⁶⁰⁾ para el $Co_3(Co(CN)_6 \cdot 12 H_2O)$ es de $2,58 \text{ g/cm}^3$ mientras que según el modelo de Ludi⁶³⁾ es $1,71$, valor que está muy próximo al encontrado experimentalmente, que es igual a $1,74 \text{ g/cm}^3$. Ni aún en el caso extremo en que la sustancia en cuestión fuera anhidra, la densidad esperada del modelo primitivo llegaría a igualar la observada, pues las doce moléculas de agua no alcanzarían a compensar los $2/3$ de moléculas que ese modelo tiene en exceso sobre el de Ludi en la celda unidad.

De cualquier manera, en los nitroprusiatos de transición bivalentes la alternativa entre los dos modelos estaría, en principio, fuera de cuestión por tratarse de compuestos de fórmula CA que corresponde justamente a la red básica del cloruro de sodio. Los iones disponibles en estos casos son los necesarios para ocupar todos los nudos de esa red, sin dejar huecos ni ocupar intersticios.

En las Tablas XXXIII/XXXVII se presentan los resultados extraídos de los diagramas de difracción obtenidos para esos nitroprusiatos en forma de polvos, incluyendo los índices asignados a las líneas observadas.

TABLA XXXIII

Datos cristalográficos para el $\text{Mn}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada $K\alpha$ del Cu (filtro : Ni)

Angulo barrido (2θ) 10 - 60°

h k l	d. obs.	d. calc.	I/I ₀
2 0 0	5,280	5,285	100
2 2 0	3,742	3,737	50
2 2 2	3,049	3,051	9
4 0 0	2,646	2,642	63
4 2 0	2,366	2,363	33
4 4 0	1,866	1,868	20
6 0 0 } 4 4 2 }	1,7578	1,7616	15
6 2 0	1,6660	1,6712	15

$$a = 10,57 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

TABLA XXXIV

Datos cristalográficos para el $\text{Fe}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Radiación usada $K\alpha$ del Cu (filtro : Ni)

Angulo barrido (2θ) 10 - 60

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,233	5,230	100
2 2 0	3,705	3,698	50
2 2 2	3,018	3,019	7
4 0 0	2,616	2,615	50
4 2 0	2,387	2,338	32
4 4 0	1,8430	1,8490	14
6 0 0	1,7385	1,7433	10
6 2 0	1,6450	1,6538	8

$$a = 10,46 \pm 0,02$$

TABLA XXXV

Datos cristalográficos para el $\text{Co}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada $K\alpha$ del Cu (filtro de Ni)

Angulo barrido (2θ) 10 - 60

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,185	5,180	100
2 2 0	3,668	3,663	40
2 2 2	-	-	-
4 0 0	2,595	2,590	50
4 2 0	2,316	2,316	33
4 4 0	1,8242	1,8213	15
6 0 0	1,7172	1,7266	15
6 2 0	1,6410	1,6387	12

$$a = 10,36 \pm 0,02$$

TABLA XXXVI

Datos cristalográficos para el $\text{Ni}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada $K\alpha$ del Cu (filtro : Ni)

Angulo barrido (2θ) 10 - 60

h k l	d. obs.	d. calc	I/I ₀
2 0 0	5,130	5,130	100
2 2 0	3,635	3,628	31
2 2 2	2,956	2,962	4
4 0 0	2,567	2,565	35
4 2 0	2,297	2,294	22
4 4 0	1,8130	1,8136	8
6 0 0	1,7080	1,7100	7
6 2 0	1,6200	1,6223	6

$$a = 10,26 \pm 0,02$$

TABLA XXXVII

Datos cristalográficos para el $\text{Zn}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada $K\alpha$ del Cu (filtro : Ni)

Angulo barrido (2θ) 10 - 60

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,176	5,175	100
2 2 0	3,660	3,659	35
2 2 2	-	-	-
4 0 0	2,591	2,587	45
4 2 0	2,313	2,314	18
4 4 0	1,8350	1,8295	7
6 0 0	1,7226	1,7250	11
6 2 0	1,6350	1,6363	6

$$a = 10,34 \pm 0,02$$

En esas tablas puede comprobarse que las distintas interplanares (d) calculadas en base a índices del sistema cúbico coinciden perfectamente con los obtenidos experimentalmente; además puede verificarse que se cumplen las siguientes condiciones de extinción correspondientes al grupo espacial O_h^5 (Nº 225)

$$h + k, \quad k + l, \quad (l + h) = 2n$$

Sin embargo, esa estructura cúbica podría ser más aparente que real debido a la estructura propia del anión nitroprusiato que no es estrictamente regular (octaedro algo achatado en un vértice, cuya simetría es O_{4v}^{34}).

Los aniones podrían disponerse en la red forma ordenada como ocurre en el nitroprusiato de sodio, o bien, ubicarse en ella con su grupo NO orientado al azar en las direcciones características del cristal. En este último caso la simetría del sistema sería accidentalmente cúbica mientras que si hubiera un ordenamiento determinado de los aniones, la estructura debería ser considerada como pseudocúbica.

El aspecto de las bandas de infrarrojo debidas al anión es compatible con una estructura desordenada⁸⁵; sin embargo, el desdoblamiento de la banda de estiramiento NO que se observa en los nitroprusiatos de hierro (II), cobalto y níquel anhidros, podría ser, a su vez, indicador de la existencia de algún orden en el sistema.

De cualquier manera, esa diferencia espectroscópica de infrarrojo no se manifiesta en los diagramas de difracción de rayos X, por lo menos en las condiciones en que se obtuvieron los diagramas comparativos de las sustancias hidratadas y anhidras.

Los diagramas de polvo de los nitroprusiados cúbicos anhidros fueron realizados por 2 métodos distintos : a) con la cámara ya descrita, especialmente adaptada para trabajar a distintas temperaturas; que ofrece la ventaja de deshidratar la muestra "in situ", bajo circulación de nitrógeno anhidro (4 bandas); b) colocando las muestras anhidras dentro de tubos capilares de Lindemann, para obtener los registros fotográficos de sus líneas de difracción. En ambos casos los difractogramas obtenidos coincidieron con los de las respectivas formas hidratadas, confirmando y en todo caso mejorando las observaciones de Shriver¹⁰⁶⁾ sobre el $\text{Co}_3(\text{Co}(\text{Co}(\text{CN})_6)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Espectros de infrarrojo: A pesar de que los diagramas de difracción de polvo son iguales para los nitroprusiados de manganeso, hierro, cobalto, níquel y cinc, los espectros de infrarrojo no son todos idénticos, pudiéndose los dividir en dos grupos de características espectroscópicas bastante diferentes tanto en lo que hace a las bandas propias del anión como, en especial, a las del agua de cristalización.

Los grupos que se pueden formar están así constituidos:

- I) Fe , Co y Ni
- II) Mn y Zn

Como ejemplos de cada uno de ellos se dan, respectivamente, los espectros de los nitroprusiados de cobalto y manganeso.

Las diferencias más notables entre esos espectros se dan evidentemente en relación con el agua de cristalización, tema que desarrollaremos más adelante, para dejar lugar preferente a la consideración particular y confrontación simultánea de las bandas debidas a las vibraciones

propias del anión, que son las que interesan fundamentalmente y cuyas frecuencias se detallan en la Tabla XXXVIII:

TABLA XXXVIII

Frecuencias asignadas en los espectros de IR de los pentacianonitrosilferratos cúbicos hidratados

Asignación	MnNpr	Fe Npr	Co Npr
2 ✓ NO	3860d	3862d	3860d /
✓ H. O	3665 , 3635 , 3585 ca 3400 3170m	3650a ca 3410am	3655a 3410am
✓ CN	2173f 2137d	2183f 2148d	2190f / 2150d /
✓ NO	1952mf	1947mf	1945mf /
δ H ₂ O	1660d 1610m	1616m	1620m
δ M-NO	662m	662m	664m
✓ MN	650m	649d	648d
δ M-CN } ✓ MC }	510d 440m 428	516d 443m 428	518d 445m 430

Asignación	Ni Npr	Zn Npr
2 ✓ NO	3860d	3860d
✓ H O	3652a	3670, 3635, 3600, 3580d
	3410am	3430am
		3220m
✓ CN	2192f	2195f
	2152d	2160d
✓ NO	1944mf	1949mf
		1655m
	1617m	1620f
		1610f
δ M-NO	665m	668m
✓ MN	645d	650d
δ M-CN	519d	512d
✓ MC	448m	441m
	443	428

De acuerdo al tratamiento general realizado para las sales cúbicas, los espectros de infrarrojo presentan una banda intensa y aguda, asignada al modo de estiramiento E del enlace CN, cuya frecuencia es relativamente alta e, inclusive, mayor que la de la banda correspondiente al modo F_{2u} de los hexacianoferratos (III) de los elementos de transición, cuya frecuencia es aproximadamente $2135 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ (42), lo que como se dijo anteriormente, habla en favor de un estado de oxidación elevado para el hierro en el nitroprusiato³²⁾.

Debe señalarse que la frecuencia del máximo de la banda atribuida al modo E aumenta progresivamente desde el nitroprusiato de manganeso al de cinc, como puede verse en la Tabla XXXVIII, precisamente de manera inversa a lo que ocurre con el tamaño de las respectivas celdas unitarias; ello se puede justificar en base a la disminución de la longitud de los puentes de CN que unen al catión central (Fe(II)) con el contracción al disminuir la distancia interiónica; por otra parte, un efecto similar se encuentra para los hexacianoferratos (II) y (III) cúbicos⁴⁹⁾.

En los espectros del grupo I, el flanco izquierdo de la banda CN es regular, mientras que del lado derecho aparece una banda achatada, que aunque débil se hace bien evidente y que puede ser atribuida a efecto isotópico (^{13}C / ^{14}N)⁴⁰⁾⁴¹⁾.

En los del grupo II, del lado de mayor frecuencia aparece, a diferencia del caso anterior, una inflexión bien marcada, la que puede ser atribuida, en principio, al estiramiento CN axial, por comparación con el nitroprusiato de sodio.

Por enfriamiento a 20°K en un refrigerador Cryo-Tip modelo AC-3L-110, provisto de una camisa para fines espectroscópicos modelo WXM-1N, la zona del estiramiento CN en el $\text{Mn}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (grupo II) se resuelve en tres bandas, como se puede apreciar en la figura 15.

Lo mismo acontece para el $\text{Zn}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, ya a 77°K.

La situación se hace mas parecida a la del nitroprusiato de sodio, pudiéndose asignar la banda de mayor frecuencia al modo axial A_1 la siguiente al modo ecuatorial A_1 y eventualmente al B_1 y la restante al modo E.

Es de hacer notar que en condiciones idénticas la banda CN del nitroprusiato de hierro (II) hidratado (grupo I) no cambia prácticamente de aspecto, manteniéndose su forma simple, sin estructura.

Del otro lado, se insinúa también una banda que queda indefinida en el caso del nitroprusiato de manganeso, haciéndose más evidente en la sal de cinc, que también puede ser atribuida al efecto isotópico ya mencionado.

Si nos guiáramos por los espectros que damos como ejemplo, la notable diferencia de intensidades de las bandas CN (ancho medio 18 cm^{-1} , para el nitroprusiato de manganeso y 32 cm^{-1} para el de cobalto) podría ser tomada como otra característica distintiva de los grupos, pero el nitroprusiato de zinc, por ejemplo, tiene su banda CN (E) todavía más intensa que la del nitroprusiato de hierro, siendo su ancho medio de 38 cm^{-1} , de modo que el criterio de intensidad debe ser dejado de lado para establecer eventuales diferencias entre los grupos.

Las bandas de estiramiento NO no se diferencian mayormente entre los grupos, salvo que en el grupo I el máximo aparece más achatado (menos afinado) que en el grupo II.

Sin embargo, en las sustancias anhidras aparece una diferencia importante en relación con la vibración de estiramiento NO, pues en este caso esa vibración se manifiesta en forma de dos picos bien definidos para las sustancias del grupo I, mientras que en las del grupo II sigue apareciendo una única banda aunque con forma y frecuencia distintas respecto a sustancias hidratadas;

TABLA XXXIX

Frecuencias de vibración del espectro de IR de los pentacianonitrosilferrato cúbicos anhidros.

	Mn Npr	Fe Npr	Co Npr	Ni Npr	Zn Npr
2ν NO	-	-	-	-	-
ν CN	2190	2190	2197	2202	2198
ν NO	1939	1939 1912	1937 1911	1936 1908	1936
δ M-NO	662	664	666	667	665
ν M-N	646	646	646	649	648

Se puede ver en la Tabla XXXIX que la deshidratación de las muestras provoca para ambos grupos el desplazamiento de la banda de estiramiento NO hacia valores de frecuencias inferiores que el de las respectivas formas hidratadas, como sucedía para el nitroprusiato de sodio.

Diferencia existe también entre ambos grupos, en lo que hace al primer sobretono del estiramiento NO pues en el grupo I la banda correspondiente apenas se insinúa, mientras que en el grupo II se presenta claramente definida en forma de una banda bien nítida y aguda y de intensidad comparable a la de alguna de las bandas del agua.

En la zona de baja frecuencia, las bandas atribuidas por Khanna y col. ⁴⁰⁾ a la deformación Fe-N-O y al estiramiento Fe-N cuyas frecuencias se hallan en $660 \pm 10 \text{cm}^{-1}$ y $645 \pm 10 \text{cm}^{-1}$ respectivamente, se manifiestan exactamente iguales en ambos grupos.

Independientemente de las diferencias señaladas, los espectros coinciden en los puntos fundamentales con respecto a las bandas características del anión nitroprusiato, por lo que pueden ser relacionadas directamente con los del caso mejor conocido (o sea el del nitroprusiato de sodio), en la forma que se ha hecho en páginas anteriores. De cualquier manera y de acuerdo a lo adelantado, la división de los nitroprusiatos de transición cúbicos en dos grupos de acuerdo al tipo de espectro que producen se aplica muy especialmente a la parte del agua, de modo que para la discusión pertinente nos seguiremos refiriendo a los dos grupos ya definidos.

Sugestivamente, esta subdivisión coincide con el mayor o menor grado de hidratación, que es máximo en el compuesto de cobalto (seis moléculas de agua) y mínimo en el manganeso (dos moléculas de agua).

La diferencia aparente entre los dos tipos de espectros es bastante notable pues en el primer caso (grupo I) del que se dio como ejemplo el espectro de nitroprusiato de cobalto, en la zona de estiramientos del agua se observan en principio, sólo dos bandas bien definidas. De ellas la de mayor frecuencia es más angosta y definida que la de menor frecuencia. En la zona de deformación angular del agua se observa un solo pico agudo que se asienta en una base ensanchada.

Los espectros de este grupo son similares a los de los hexacianometalatos de transición de estructura cúbica⁴⁹⁾.

En cambio los espectros del tipo II muestran a primera vista mejor definición y mayor riqueza de detalles. Así puede verse en el espectro del $\text{Mn}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura N^o), que en la zona de estiramiento del agua se observan claramente por lo menos tres picos agudos con dos inflexio-

nes más, bien marcadas; además, se aprecian a frecuencias menores dos bandas anchas, bien diferenciadas.

Por otra parte, en la zona de deformación se aprecian dos picos muy agudos.

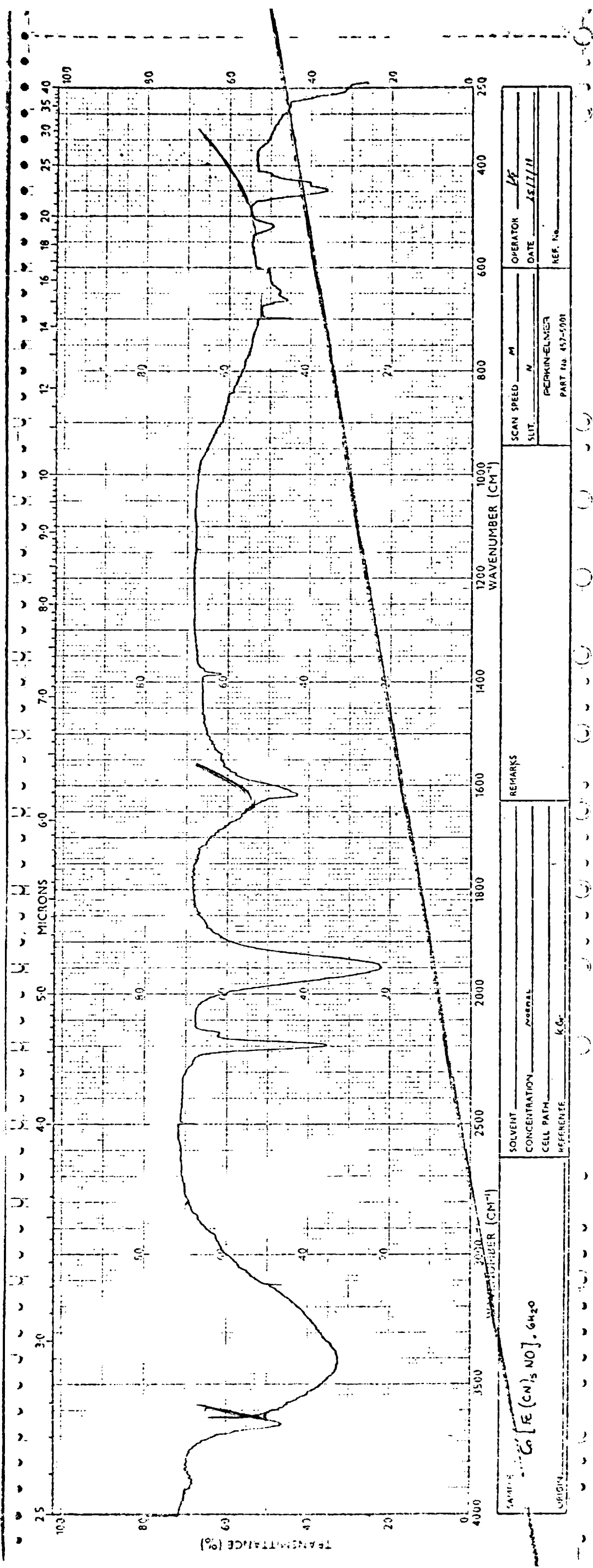
Es interesante señalar que los espectros de este grupo II de nitroprusiados cúbicos son muy semejantes a los de los nitroprusiados de magnesio y cadmio y, también parecido a los de calcio y estroncio.

En los espectros de ambos tipos, se observan absorciones atribuibles también al agua, por debajo de los 1000 cm^{-1} , con la diferencia que en el grupo I no se define ningún máximo mientras que en el II sí se produce, aunque en forma de pico muy ancho y poco definido que está centrado cerca de los 800 cm^{-1} .

Analizando con más detenimiento los espectros del grupo I, resulta posible resolver la banda ancha de absorción observada en la zona de estiramientos del agua en banda que se correspondan con algunas de las definidas directamente o deducidas de los espectros del grupo II. Como ilustración en la figura 13 se presenta el análisis aproximado realizado para el espectro del nitroprusiato de cobalto ~~en solución de NaCl~~ en la zona del estiramiento del agua, en comparación con el correspondiente del nitroprusiato de manganeso (figura 14).

En los espectros de los nitroprusiados de transición del tipo I, se observan bandas que se corresponden con las del agua líquida, a saber la banda ancha poco definida que comienza aproximadamente en 850 cm^{-1} y que alcanza su máximo en $500 - 580\text{ cm}^{-1}$.

Los contornos de esas bandas dejan insinuar diversas componentes, tal como se interpreta en el análisis gráfico realizado para las dos primeras bandas en la figura 14.



SAMPLE $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].6\text{H}_2\text{O}$		WAVENUMBER (CM ⁻¹)		MICRONS		WAVENUMBER (CM ⁻¹)		MICRONS		WAVENUMBER (CM ⁻¹)		MICRONS	
ORIGIN		SOLVENT		CONCENTRATION		CELL PATH		REFERENCE		REMARKS		OPERATOR	
		Normal		Normal		KBr						K.E.	
												DATE 11/11/11	
												PERKIN-ELMER	
												PART NO. 457-5001	
												REF. NO.	

Figura No 13 Espectro de infrarrojo del $\text{Co}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en pastilla de KBr, Perkin Elmer 457.

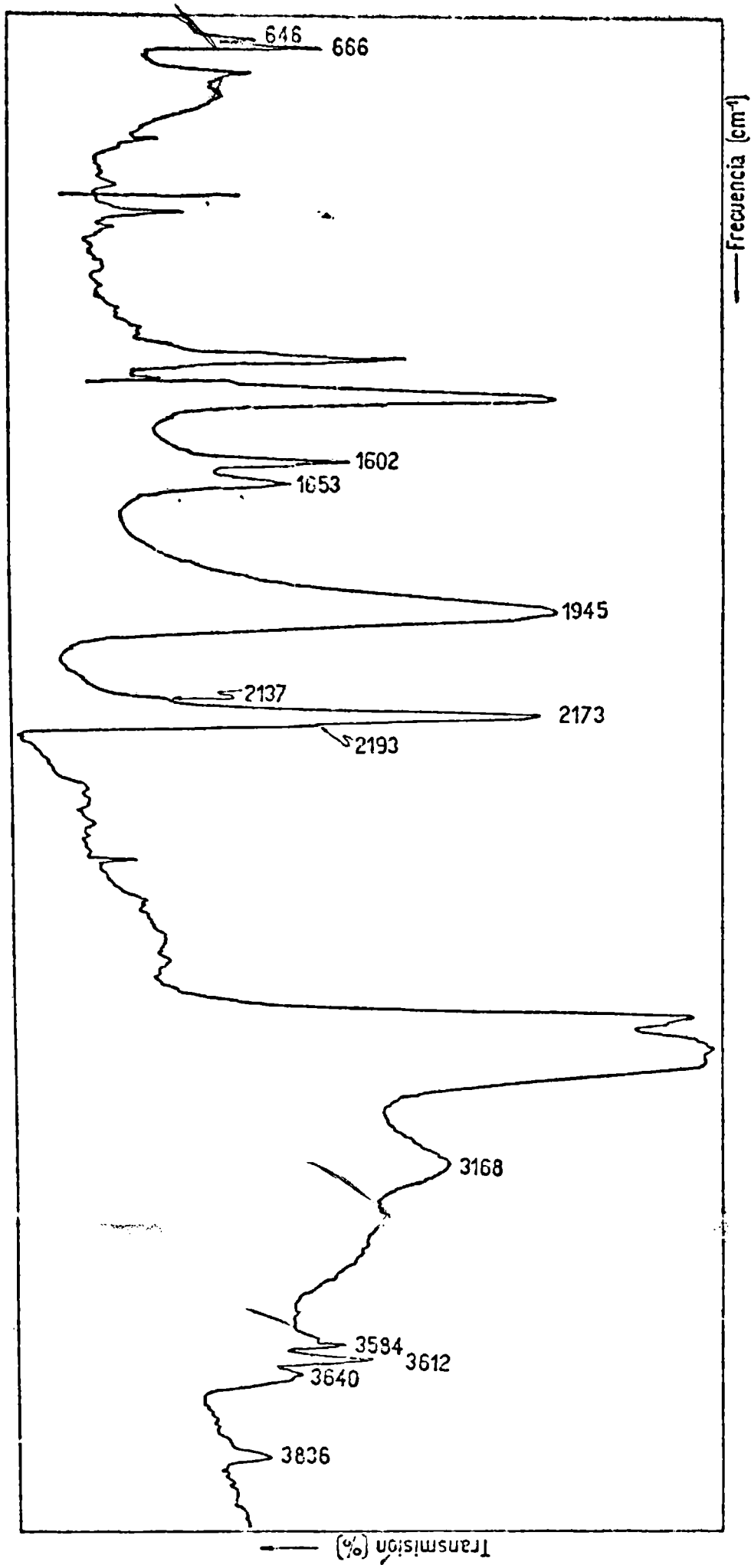
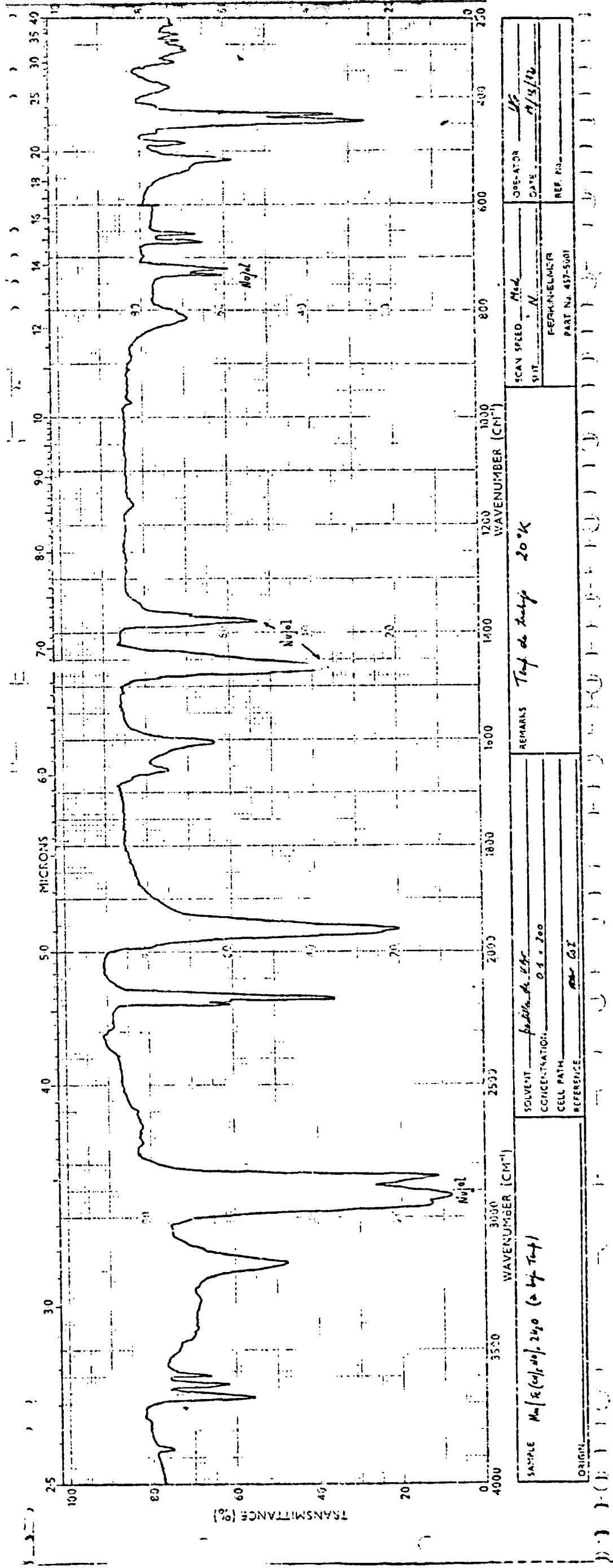


Figura N°14: Espectro de infrarroj o del $\text{Mn}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en mull de Nujol, P.Elmer 221.

Figura No 14': Espectro de infrarrojo del $Mn(Fe(CN)_5NO) \cdot 2H_2O$, en mull de Nujol, a 20°C, Perkin Elmer 457.



Resulta interesante que el contorno de la banda en la zona de los estiramientos sea prácticamente idéntico al presentado por Zundel ⁸⁷⁾ para el agua pura.

Indudablemente, esas bandas deben ser consideradas como originadas por agua alojada en los intersticios de la red cúbica de los nitroprusiatos del grupo I y que se comporta como en el líquido puro, es decir como moléculas ligadas entre sí por sus átomos de hidrógeno o con algún aceptor de hidrógeno de comportamiento comparable al del propio átomo de oxígeno. Una prueba adicional en este sentido ~~la~~ suministra la facilidad con que se deshidratan estos componentes.

Junto con las bandas anchas atribuibles al agua ligada por sus dos átomos de hidrógeno, aparecen bandas mucho más angostas, en forma de picos bien definidos que deben corresponder a grupos OH libres, de moléculas libres o ligadas por un solo hidrógeno ⁹¹⁾. En el nitroprusiato de cobalto hidratado esas bandas aparecen en 3640 y 1618 cm^{-1} , tal como se pueden ver en la figura 13, ellas se encuentran desplazadas en la forma que era de esperar con relación a las bandas correspondientes al OH ligado. Además de la banda de 3640 cm^{-1} aparece otra de ancho comparable, en 3575-3600 cm^{-1} , que podría ser considerada como la segunda del juego de bandas originadas en los estiramientos de agua ligada por puentes débiles. Estos puentes serían aún más débiles que en el nitroprusiato de sodio, que como ya se mencionó anteriormente presenta dos bandas agudas en 3610- y 3528 cm^{-1} y que en el nitroprusiato de bario (figura 10). En esta sustancia como ya se ha mencionado el agua está unida por puentes de hidrógeno débiles a átomos de nitrógeno de grupos CN pertenecientes a distintos iones nitroprusiatos; esos puentes son muy débiles pues la distancia mi-

nima O - N es 3,27 Å y la máxima 3,63 Å aproximadamente³⁴⁾, haciendo que la frecuencia de estiramiento correspondiente a la unión más larga haya sido considerada por Holzbecher y col.⁹²⁾ como la mayor registrada en hidratos. Estos autores sugirieron la posibilidad de que la unión de hidrógeno con los grupos CN puede hacerse con los electrones pi, pero en definitiva terminan por aceptar que los puentes se producen entre los átomos de nitrógeno de los grupos CN y el oxígeno del agua. En este sentido es ilustrativo comparar las frecuencias del agua en el nitroprusiato de sodio con las soluciones diluidas de agua en CH₃CN pues en estas las frecuencias y relaciones de intensidades son muy similares (3631,3541 y 1626 cm⁻¹ respectivamente⁹⁵⁾.

Por otro lado, el espectro del agua en los nitroprusiatos del grupo I resulta ser muy parecido al del agua absorbida a bajo recubrimiento en zeolitas de tipo X (faujasitas) con alto contenido de AlO₄ y cationes intercambiables; estos espectros han sido interpretados por Bertsch y Habgood⁹¹⁾ como debidos a agua ligada simultáneamente por el átomo de oxígeno a un catión intercambiable de la zeolita y por un hidrógeno a un ión óxido. Para grados de recubrimientos suficientemente bajos se excluye la existencia de puentes de hidrógeno entre moléculas de agua, los que originan solamente dos bandas anchas en 3450 y 1645 cm⁻¹ según lo expuesto por Zhdanov y col.⁹³⁾

Según el modelo de Bertsch y Habgood⁹¹⁾, la banda aguda, cuya posición depende notoriamente de la naturaleza del catión, se debe entonces al grupo OH libre del agua ligada por el oxígeno al catión intercambiable, mientras que la banda ancha de menor frecuencia, se debería al estiramiento del otro grupo OH ligado a un ión óxido. La banda aguda en 1600 cm⁻¹ correspondería naturalmente a la defor-

mación angular de la molécula.

Del grado de hidratación encontrado para el nitroprusiato de cobalto y de la correspondiente estructura cristalina se deduce que hay 24 moléculas de agua por celda unidad, lo que hace un promedio de tres moléculas por hueco o intersticio (cubo elemental). Este número dará lugar a interacciones de las moléculas de agua entre sí y con los constituyentes de la red cristalina; como se mencionó anteriormente, los grupos CN y principalmente NO que hacen de nexo entre los cationes metálicos serían los que estarían en posición de interactuar con el agua por intermedio de sus electrones pi. En este sentido, y como se dijera anteriormente, Holzbacher y col.⁹²⁾ sugirieron aunque sin mayor convicción la posibilidad de que en el nitroprusiato de sodio dihidratado los puentes de hidrógeno se formen con los electrones pi. Este caso podría darse en los nitroprusiatos del grupo I, además de la interacción mútua entre las moléculas de agua.

En favor de esa posibilidad está el valor de la frecuencia de la banda aguda de estiramiento OH, que es muy similar al que tiene el agua en CH₃CN y en benceno. Se admite que, en este último solvente, la interacción es de tipo puente de hidrógeno con los electrones pi⁹⁵⁾.

Pruebas adicionales en favor de la hipótesis de que en los nitroprusiatos del grupo I, al menos parte del agua puede encontrarse ligada a electrones pi, deberían manifestarse en el comportamiento de las sustancias durante la deshidratación. Como se dijo anteriormente, al producirse la deshidratación la banda de estiramiento NO de estos nitroprusiatos se desdobra y se desplaza hacia frecuencias menores; por el contrario, las bandas correspondientes a los grupos CN se desplazan hacia frecuencias mayores, aunque

en forma menos notable.

Ese comportamiento diferente de los dos grupos de bandas es el esperado del antagonismo de los grupos CN y NO manifestado en la competencia por los electrones del núcleo de hierro. Como se dijo anteriormente, el grupo NO es el dominante en este sentido y por ello debería ser el más afectado en su frecuencia de estiramiento por el proceso de deshidratación, como ya se ha visto para los nitroprusiatos de sodio y de bario.

Por otra parte, de los grupos NO y CN, el primero de ellos es más comprometido puesto que ofrece electrones más accesibles para la formación del enlace con hidrógeno⁵⁰).

El desdoblamiento de la banda de estiramiento NO podría ser un indicio de que la estructura de estos nitroprusiatos de transición no sea estrictamente cúbica, debido a un ordenamiento de los grupos NO en el cristal. El agua de hidratación al afectar al grupo NO borraría el desdoblamiento al ensanchar las bandas que de por sí están muy juntas, todo por efecto de la formación de puentes de hidrógeno; además del citado desdoblamiento, las bandas correspondientes al grupo CN (estamos considerando también efectos isotópicos ya citados) pierden definición. Las diferencias en el comportamiento de los dos tipos de bandas (NO y CN) podría ser atribuida a que ^{en} la sustancia hidratada el ancho de las bandas es muy distinto, caracterizándose las del estiramiento CN (E) por lo fina y aguda, mientras que la del NO (A_1) es muy ancha.

Puede esperarse que la densidad electrónica en los grupos NO y/o CN sea afectada por el proceso de deshidratación, si es que estos interaccionan efectivamente con los hidrógenos del agua de la manera discutida anteriormente; sirve de prueba en tal sentido el cambio que expe-

rimentan los espectros electrónicos de los nitroprusiados de transición, que inclusive se manifiesta visualmente y por cierto que en forma que puede ser espectacular como ocurre con el nitroprusiato de cobalto. El color de la sustancia, vira del rosado al violeta azulado oscuro por deshidratación, cambio que debe ser atribuido necesariamente a una modificación del estado de coordinación del catión Co^{2+} . Esa modificación debería radicar en la fuerza de los ligandos (o su capacidad de interacción sigma y pi con el Co^{2+}) y no en su número o disposición espacial ya que la estructura cristalina de la sustancia parece no alterarse por los procesos de hidratación y deshidratación.

La formación de puentes de hidrógeno con la nube de electrones pi de los grupos CN y NO afectaría entonces el grado de interacción de éstos con el contracatión en magnitud suficiente como para justificar aparentemente la variación de color observada durante la deshidratación de la mayoría de estos nitroprusiados cúbicos, y de otros pentacianonitrosilmetalatos que se describen más adelante.

En lo referente a la zona de baja frecuencia se observa, para los nitroprusiados de transición del grupo I, una banda muy ancha y difusa que comienza a hacerse evidente en $820/830 \text{ cm}^{-1}$ y cuyo máximo puede estimarse en 600 cm^{-1} que esta asociada a movimientos libracionales del agua.

Deuteración: Para ello se usó la técnica descrita en el tratamiento general, no obstante los resultados obtenidos con los nitroprusiados de transición fueron de eficiencia menor que con otras sales (por ejemplo: nitroprusiato de sodio, pentacianonitrosilmanganato (I) de potasio) no lográndose para ellos rendimientos superiores al 50%.

Si consideramos como ejemplo particular al nitroprusiato de cobalto deuterado al 35% su ^{espectro} realizado en

suspensión de Nujol y Halocarbon muestra además de las bandas características del agua, las vibraciones típicas del D_2O ; en la zona del estiramiento OD pueden apreciarse perfectamente dos bandas de características muy dispares, la primera de ellas se manifiesta como un pico agudo de mediana intensidad que se halla en 2660 cm^{-1} y la otra es una banda ancha, de mayor intensidad cuyo máximo hemos considerado en 2500 cm^{-1} .

En la zona correspondiente a las deformaciones angulares se observan dos picos agudos en 1400 y 1150 cm^{-1} que corresponden al DOH y D_2O respectivamente, siendo el segundo de ellos de baja intensidad; en ambos casos esas bandas agudas se encuentran asentadas sobre una base ensanchada.

La deuteración en los nitroprusiados, del grupo I, origina en la zona de baja frecuencia un desplazamiento de la banda ancha y difusa, asociada a movimientos libracionales del agua hacia frecuencias menores; en el caso particular de la sal de cobalto ella presenta un máximo aproximado en 440 cm^{-1} .

Por otra parte, la deuteración parcial de los nitroprusiados de transición del grupo I no origina variaciones sustanciales en las vibraciones características del anión, sólo se observa un pequeño desplazamiento de la vibración de estiramiento NO (de 1945 a 1943 cm^{-1} para el nitroprusiato de cobalto) que quizás podría hacerse más evidente si se consiguiera una mayor eficiencia en la deuteración, tal como sucede en la sal de sodio.

Espectros del grupo II: Como se describió anteriormente, estos espectros muestran para el agua mayor riqueza de detalles (desdoblamiento de bandas) como se puede ver en el espectro del nitroprusiato de manganeso (figura 14) que se

presentó como ejemplo.

En la zona más alta de los estiramientos, aparecen tres o más bandas agudas, bien definidas, las que de cualquier modo se insinúan como inflexiones en los espectros del grupo I. A continuación sigue una banda ancha, muy extendida y achatada, en la que se insinúa alguna estructura; luego aparece una banda ancha e intensa; que a su vez está insinuada en los espectros del grupo II.

En la zona de la deformación angular aparecen dos picos intensos, bien separados, de los cuales el de menor frecuencia podría corresponder a la inflexión que aparece claramente en el flanco derecho de la banda correspondiente del grupo I.

Las bandas atribuidas a las libraciones y observadas en aproximadamente 800, 570, 480, 380 y 320 cm^{-1} , se hacen más evidentes en este grupo que en el I. En realidad, en el grupo I la banda de 480 prácticamente no aparece, mientras que en el grupo II se presenta bien definida aunque no muy intensa. En este último las dos bandas de frecuencia más baja recién se hacen visibles en el espectro de baja temperatura.

La cantidad de agua presente en estos cristales es inferior a los del grupo anterior, siendo mínima en el compuesto de manganeso, que tiene dos moléculas de agua por fórmula, lo que equivale a una molécula por hueco de la red. En el caso de la sal de zinc, los números correspondientes son tres y uno y medio respectivamente.

La intensidad de las bandas de agua estaría en correspondencia con la menor proporción de ella en los compuestos de este grupo en comparación con los del I.

Esas circunstancias dan evidente^{mente} mayor claridad a los espectros del grupo II en comparación con los del grupo I,

mostrando componentes de bandas que en los otros casos apenas se manifiestan.

Los espectros del grupo II ponen en evidencia, en definitiva, la existencia de moléculas de agua muy diferentes, con grupos OH afectados de manera muy distinta por la diversidad de puentes de hidrógeno que deben existir en esos cristales. Ejemplos bien notables, en este sentido, lo constituyen los picos extremos, ubicados en 3665 y 3170 cm^{-1} en el caso de la sal de manganeso.

Es inmediato que las bandas de mayor frecuencia (y menor ancho) deben corresponder a agua(s) afectada(s) por puentes de hidrógeno más débiles que la(s) de menor frecuencia (y mayor ancho).

En acuerdo con la mayor estructura observada en la zona de los estiramientos, en la deformación angular aparece también como se describió anteriormente, un desdoblamiento que se debe relacionar con diferentes tipos de moléculas de agua, perfectamente diferenciadas; es de recordar al respecto que la frecuencia de la vibración de deformación aumenta con la estabilidad (fuerza) del puente de hidrógeno.

Como ya fue considerado en el tratamiento general esos dos tipos posibles de agua postulados recientemente, podrían ser, en primer lugar, moléculas de agua ligadas por puentes de hidrógeno a las uniones pi de los grupos NO o CN, aunque principalmente al primero de ellos que ofrece la mayor densidad electrónica disponible, y en segundo lugar, moléculas de agua libres unidas entre sí, formando dímeros; si se compara las frecuencias de estos dímeros presentadas en el tratamiento general se observa una gran semejanza con algunas de las bandas de agua que aparecen en los nitroprusiatos de zinc, manganeso y cadmio

(y también calcio y estroncio).

Deuteración: La deuteración del nitroprusiato de manganeso fue realizada en las condiciones ya expuestas; en este caso la eficiencia de deuteración fue del 45%.

Para mayor definición de las bandas el espectro también fue registrado a baja temperatura (20°K).

Para comprobar los valores obtenidos con los esperados del efecto isotópico se presenta la siguiente tabla. En ella también se señala la relación de frecuencias OH/OD para los estiramientos, deformaciones y libraciones.

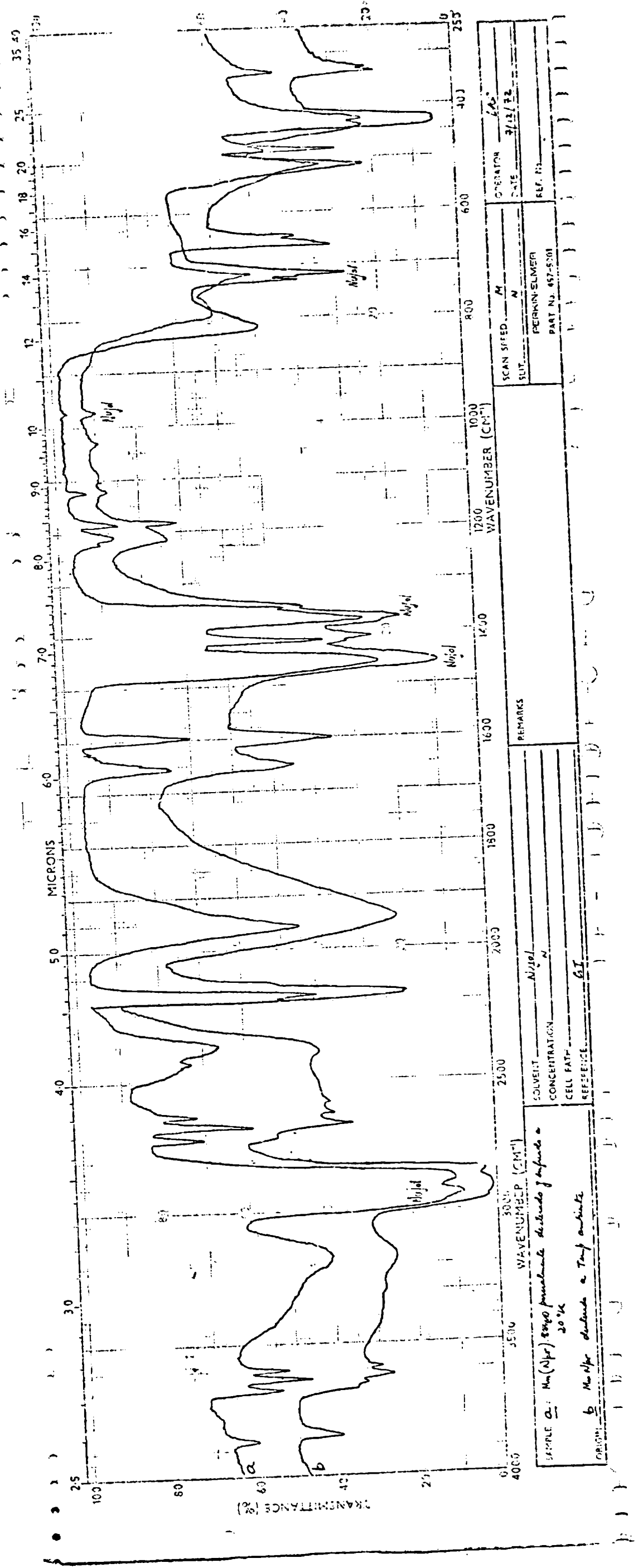
TABLA XL

Valores comparativos de las frecuencias de vibración del H₂O y del D₂O en el nitroprusiato de manganeso parcialmente deuterado

	MnNpr hidratado	MnNpr deuterado	OH/OD
estiramien- tos	3665 d, ag.	2710 d, ag.	1,35
	3635 d, ag.	2665 m, ag.	1,37
	3585 d, ag.	2620 d, ag.	1,36
	3350 m, an	2420 m, an.	1,38
	3170 m, an	2370 m, an	1,34
deformaciones angulares	1660 m, ag.	1440 m	1,15
	1610 m, ag.	1405 m, ag	1,15
		1210 d	1,37
		1180 d, ag	1,36
libraciones	800 m, an	590 m, an	1,38
	570 d		
	480 md		
	380 md		
	320 md		

Figura No 15 Espectro de infrarrojo del Mn(Fe(CN)₅NO) deuterado, en Nujol a) mull enfriado a 20 oK b) a" a Temp. ambiente

P. Elmer 457



Analizando y comparando ambos espectros, el de la sustancia hidratada y el de la sustancia parcialmente deuterada, se observa una buena coincidencia entre los valores esperados y los medidos experimentalmente, tanto en la zona de los estiramientos como en la de las deformaciones angulares .

En la zona de baja frecuencia el único cambio apreciable en los movimientos libracionales, consiste en la aparición de una banda ancha cuyo máximo puede estimarse en 590 cm^{-1} .

De la misma manera que para los nitroprusiatos del grupo I tampoco aquí se observan variaciones apreciables en las vibraciones características del anión; sólo la correspondiente al estiramiento NO sufre un pequeño desplazamiento de 1952 a 1948 cm^{-1} en la muestra parcialmente deuterada.

ESPECTROS ELECTRONICOS

El espectro electrónico del pentacianonitrosilferrato (II) de sodio¹⁷⁾ presenta, en el visible, dos bandas de absorción ubicadas en 497 y 395 nm las que, de acuerdo al diagrama energético presentado en la página 45, se originan respectivamente, en las transiciones:

${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ ($2b_2 \rightarrow 7e$ ($\pi^* NO$)) y ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ ($6e \rightarrow 7e$). En el ultravioleta se observan inflexiones en 265 nm (${}^1A_1 \rightarrow E$, $6e \rightarrow 5a_1$) y 238 nm (${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$, $6e \rightarrow 3b_1$) y una banda muy intensa en 200 nm, debida a la transición ${}^1A_1 \rightarrow E$ ($2b_2 \rightarrow 8e$) ($\pi^* CN$).

Como ya se dijo, los nitroprusiatos de los cationes representativos son pardo-rojizos y deben su coloración a los saltos electrónicos arriba señalados; sin embargo, los nitroprusiatos de los cationes de transición presentan una gama más variada de colores que dependen de la naturaleza del catión y del estado de hidratación de la sal.

En ese aspecto, se ha prestado atención especial en este trabajo a los nitroprusiatos de cobalto y níquel en los que se dan diferencias muy notables entre los colores que presentan las respectivas formas anhidras e hidratadas. Es así que a consecuencia de la deshidratación, el color rosa original del nitroprusiato de cobalto hidratado vira al azul violáceo oscuro mientras que el de la sal de níquel pasa de gris a verde, respectivamente.

En las figuras 17 y 18 se presentan los espectros de cada una de esas sales en sus formas anhidras e hidratadas y se incluye también el espectro de reflectancia del nitroprusiato de sodio, con fines de comparación.

Las asignaciones correspondientes de acuerdo a lo ya discutido y a lo que se agrega más adelante, aparece

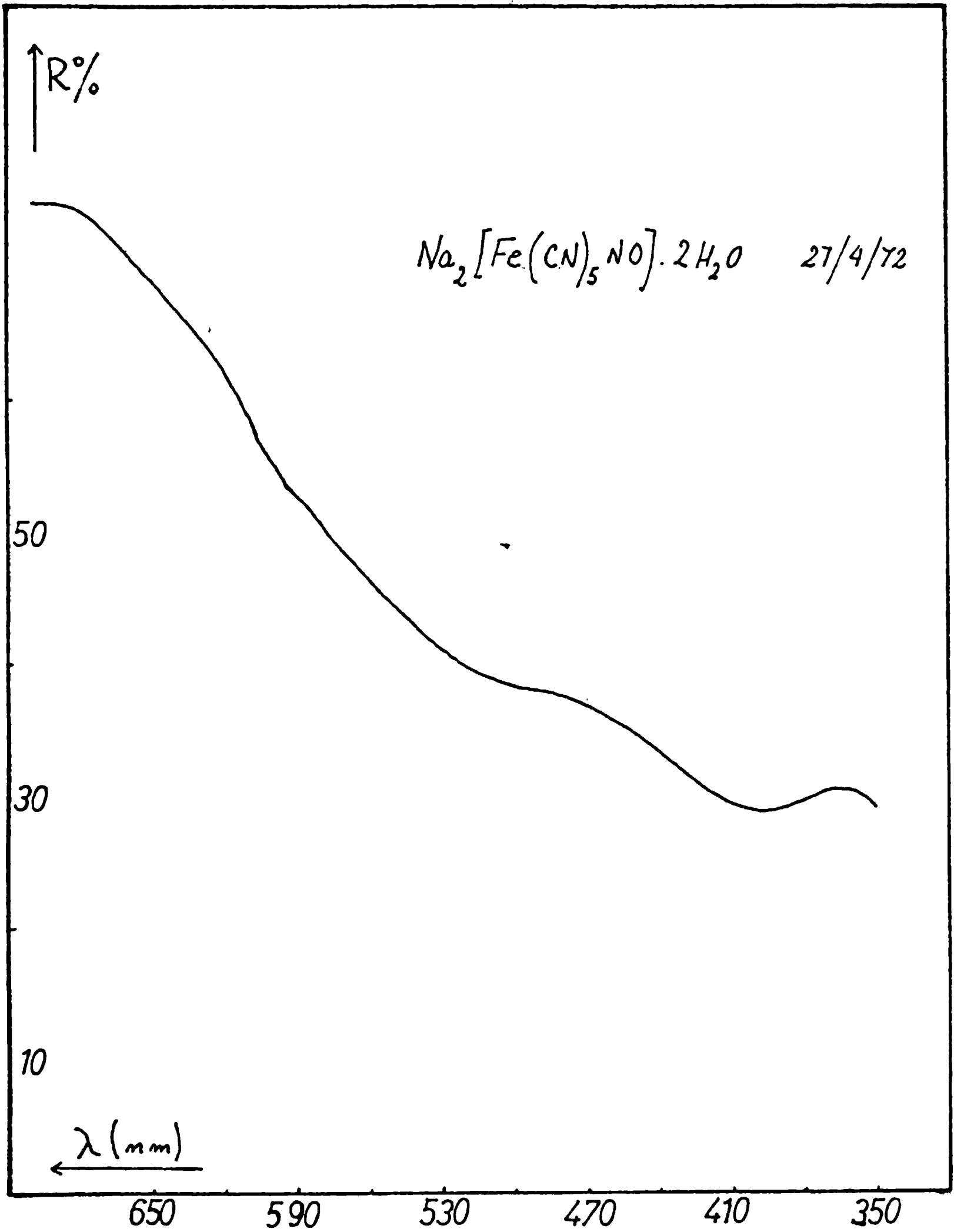


Figura N°16 Espectro de Reflectancia del Na₂(Fe(CN)₅NO) · 2H₂O

en la Tabla XLI.

Los espectros de reflectancia presentan las bandas de absorción propias de los respectivos cationes bivalentes, además se insinúan en ellos las bandas características del anión que aparecen con más nitidez en el caso del cobalto que en el de níquel.

TABLA XLI

Frecuencia de las transiciones características de los cationes de los espectros electrónicos de los nitroprusiatos de cobalto y níquel

Muestras hidratadas

Co²⁺

Transición	Long. de onda
λ_3 ${}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$	510 mm

Ni²⁺

Transición	Long. de onda
λ_3 ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$	420 mm
λ_1 ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^1E_g$	550 mm
λ_2 ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$	590 mm

Muestras anhidras

Co²⁺

Transición	Long. de onda
λ_3 ${}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$	580 mm

Ni²⁺

	Transición	Long. de onda
ν_3	${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g} (P)$	430 mm
ν_1	${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^1E_g$	560 mm
ν_2	${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g} (F)$	610 mm

De acuerdo a lo discutido anteriormente, en los nitroprusiados en cuestión, el catión (bivalente) debe ocupar en la red cristalina los huecos octaédricos formados por los átomos de nitrógeno y oxígeno terminales de los grupos CN y NO que constituyen los aniones nitroprusiato.

De aquí que en estos casos y en lo que se refiere a los espectros de absorción propios de los cationes, sean esperables las bandas características de la coordinación octaédrica con los ligandos de fuerza intermedia. La fuerza de ligando del nitrógeno terminal del grupo CN que debe conformar por razones probabilísticas la mayor parte del entorno alrededor de los cationes, ha sido estimada como inferior a la del amoníaco pero ligeramente mayor que la del agua, considerandola en definitiva, comparable a los otros ligandos con nitrógeno terminal NCO^- , NCS^- y NCSe^- . (Ludi y Hügi)¹⁰⁴⁾

El átomo de oxígeno terminal debe tener como ligando una fuerza menor, debido a la fracción de carga positiva localizada en el grupo en cuestión⁵¹⁾; por ello su presencia disminuye en principio la fuerza total del campo, aunque en grado reducido por la razón de tipo probabilístico expuesto en el párrafo anterior.

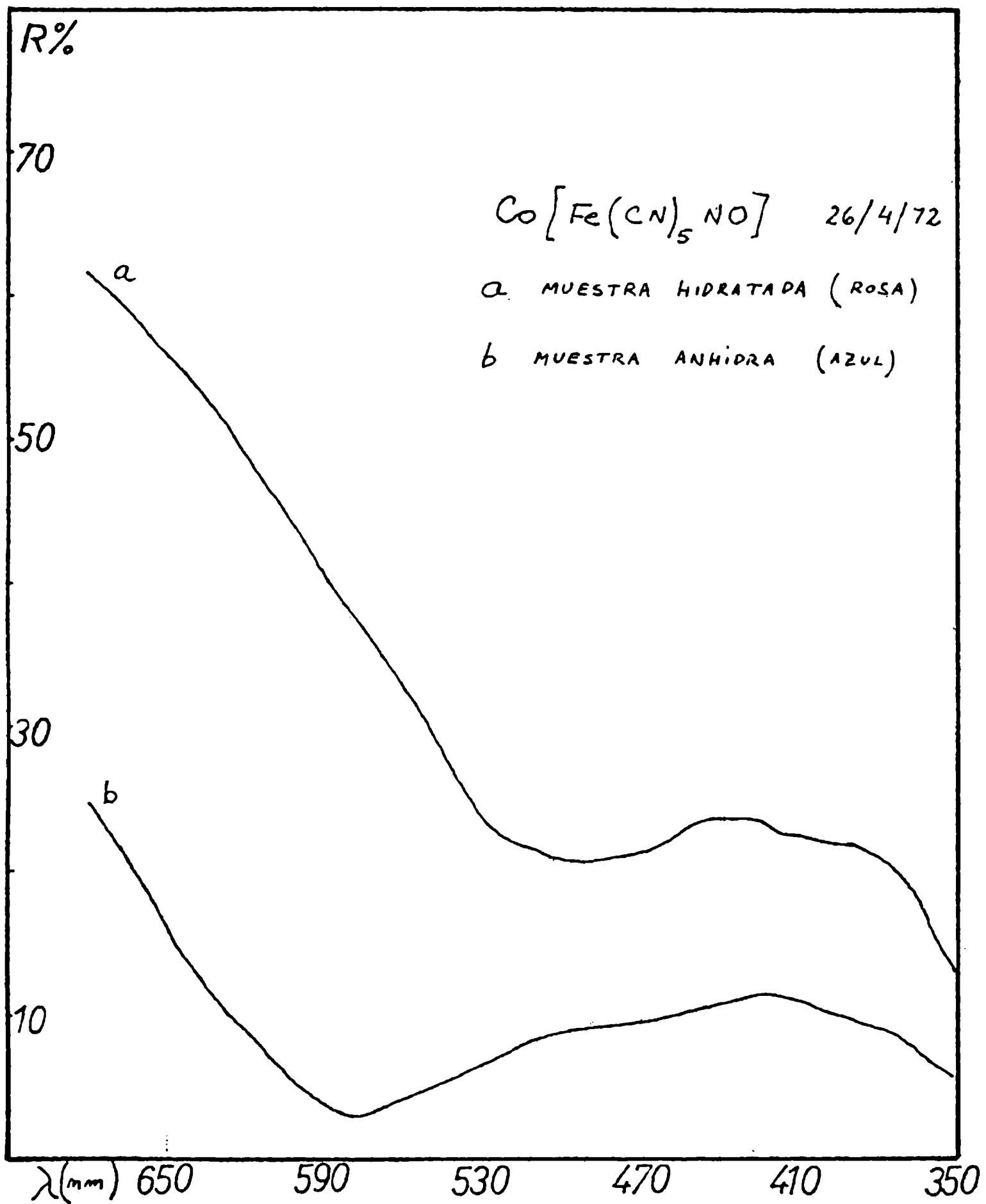


Figura N° 17 Espectro de Reflectancia del $\text{Co}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})$

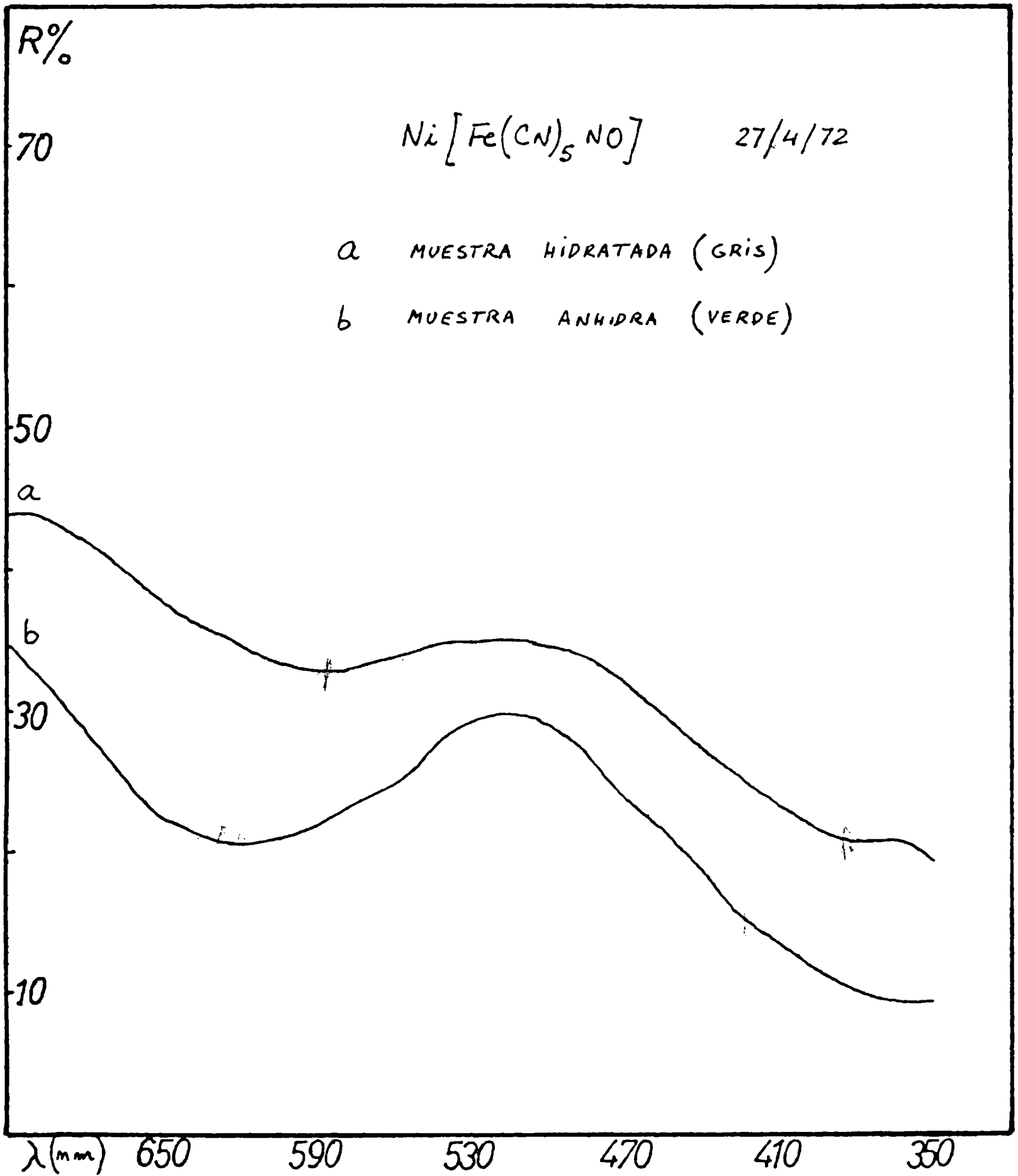


Figura N° 18 : Espectro de Reflectancia del $Ni(Fe(CN)_5NO)$

El ión Co (II) (d^7) en forma de alto espín y en entorno octaédrico debe presentar tres bandas de absorción d-d correspondientes a las transiciones ${}^4T_{1g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$ (ν_1), ${}^4T_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$ (ν_2) y ${}^4T_{1g} \longrightarrow {}^4T_{1g}$ (P) (ν_3). La primera de estas bandas cae en todos los casos en el infrarrojo, entre 8000 y 10000 cm^{-1} mientras que la segunda cuya identificación se presta a discusiones, generalmente lo hace en el visible, próximo al rojo, pero se presenta con poca intensidad debido a que responde por lo menos formalmente al salto simultáneo de dos electrones ($t_{2g}^5 e_g^2 \longrightarrow t_{2g}^3 e_g^4$). La banda más intensa, que cae en $19000 \pm 2000 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a ν_3 y es la que determina el color de las sales de cobalto (II) que puede ir del rosa $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ al azul (CoCl_2 anhidro) pasando por el verde (CoBr_2)¹⁰⁵. La posición de esa banda, así como la de las anteriores, depende naturalmente de la fuerza del campo de los ligandos, de modo que no debe sorprender que se produzca el desplazamiento de esas bandas, si los ligandos ven afectada su fuerza como tales a consecuencia de alteraciones en su propia constitución electrónica. Este podría ser el caso de los grupos CN, NO por formación de uniones pi...H-O- como resultado de la hidratación y deshidratación de los nitroprusiatos de transición, tal como se sugirió anteriormente.

Las uniones pi...H-O- deben afectar de alguna manera la capacidad aceptora pi y sinérgicamente también la correspondiente capacidad dadora sigma de los grupos CN (y NO) respecto a los iones metálicos con los que están ligados (núcleo del anión, catión neutralizante). El grado en que eso ocurra debe ser diferente en cada caso, y resulta evidentemente mayor para el catión neutralizante puesto

que los cambios espectroscópicos realmente observables se producen en las bandas asignables a este último ión.

En relación con la discusión anterior, no puede dejar de mencionarse el comportamiento espectroscópico del $\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$ hidratado y anhidro. Cambios similares a los descritos para el nitroprusiato de cobalto se producen en aquellas sustancias como resultado del proceso de deshidratación. La banda ν_3 que se presenta en 470 nm (21000 cm^{-1}) en el compuesto hidratado rosa, reemplazada por una más intensa y aguda con máximo en 585 nm (17000 cm^{-1}) en la forma anhidra azul. Estos cambios pueden tener distinta explicación según Shriver¹⁰⁶⁾ o Ludi⁶³⁾ debido a las distintas estructuras cristalinas que asignan esos autores el mismo compuesto.

Para Shriver y col.¹⁰⁶⁾ en la deshidratación del cobaltocianuro de cobalto, los iones Co^{2+} que se supone están ubicados en intersticios de la red pierden el agua de coordinación (6 moléculas por ión, configurando un octaédro) y quedan ligados en un remedo de coordinación tetraédrico.

De la estructura propuesta por Ludi⁶³⁾ se deduce que, si no se produce cambio de la estructura cristalina en la deshidratación, como parece ser que ocurre, las modificaciones espectroscópicas resultan también consecuencia de la variación que experimenta el número de coordinación del Co (II). Este número debido a la pérdida de agua, se reduciría de seis (octaédro irregular formado en promedio por 4N y 2 O) a cuatro (geometría cuadrada plana o tetraédrica deformada (aplastada) según haya sido trans o cis la posición original de moléculas de agua).

En el caso del nitroprusiato de cobalto no hay aparentemente alternativa estructural y en consecuencia los

cambios espectroscópicos deben ser explicados como resultantes del cambio de fuerza por los ligandos afectados por el agua de cristalización. Algo comparable ocurre con el $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sustancia en la que el cobalto se encuentra como ión hexacuocobalto (II). Al producirse la deshidratación se produce el viraje de color del rosa al azul-violeta intenso, correspondiente este último a la forma anhidra en la cual el Co(II) queda dentro de un octaédro de iones cloruro (estructura de cloruro de cadmio 73). La banda debida a la transición ${}^4T_{1g} \longrightarrow {}^4T_{1g}(P) \sqrt{3}$ se corre de 19400 cm^{-1} a $17150-17350 \text{ cm}^{-1}$ 105), en consecuencia con la disminución de la fuerza del ligando ($f_{\text{H}_2\text{O}} - f_{\text{Cl}} = 0,20$ donde f es el factor dependiente del ligando en la expresión: $\Delta = f \cdot \theta$, siendo θ , a su vez, dependiente de la naturaleza del núcleo del complejo 107).

Esa variación de energía ($2000 \text{ cm}^{-1} = 6 \text{ Kcal/mol}$) puede ser, en cierto modo, comparada con la energía de las uniones $-\text{O}-\text{H} \dots \pi$ de las olefinas aromáticas que ha sido acotada entre 1 y 4 Kcal 108).

Lamentablemente no se dispone de una estimación similar para uniones $-\text{O}-\text{H} \dots \pi$ en los nitrilos, aunque por la naturaleza del grupo CN se deben esperar, en principio, una menor fuerza de enlace en relación con las olefinas y aromáticos. Como término de comparación puede tomarse los correspondientes potenciales de ionización que para el grupo nitrilo está en $12-12,5 \text{ eV}$ 109) y para las olefinas y aromáticos en aproximadamente 10 eV 110).

Con respecto al nitroprusiato de níquel, en la tabla se asignan las bandas de 590 nm (16950 cm^{-1}) y de 620 nm a la transición ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(F) \sqrt{2}$ del Ni(II) en la sal hidratada y en la anhidra respectivamente.

Esa misma banda, para el $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ y $(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-NH}_2)_6)^{2+}$ se encuentra en 13800 y 16779 cm^{-1} respectivamente y para el $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{2+}$, en 17400 cm^{-1} (105).

Por otra parte, en $\text{Ni}(\text{CN})_{2 \cdot x\text{H}_2\text{O}}$, esa banda se presenta en 562 nm (17800 cm^{-1}) para $x=2$ y en 595 nm (16800 cm^{-1}) para $x = 1,5$ (104) valor este último que se repite para $\text{KNi}(\text{Co}(\text{CN})_6)$ y que se desplaza a 615-620 nm (16250-16130 cm^{-1}) en el caso del $\text{KNi}(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ (106). Con respecto a estas últimas sustancias es necesario comentar que Shriver y colaboradores (106) señalan que ellas dan espectros "sin diferencias consistentes", tanto en estado anhidro como hidratado, a pesar de que de la última de ellas se diga que hidratada es de color "agua", es decir azul-verdosa, y anhidra, verde oscura, lo que es interpretado como debido a la falta de níquel intersticial que pudiera hidratarse o deshidratarse. La estructura cristalina de esos compuestos sería la básica del cloruro de sodio con iones potasio en todos los huecos (cubos elementales) (posiciones T_d) para el caso del $\text{K}_2\text{Ni}(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ y el la mitad de ellos, para el $\text{KNi}(\text{Co}(\text{CN})_6)$.

Al repetir con fines de control y comparación la preparación del $\text{K}_2\text{Ni}(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ en las condiciones de Shriver y col. nos hemos encontrado con que si bien la forma hidratada con tres moléculas de agua por fórmula (tal como sale del secador de vacío con H_2SO_4 conc.) es de color celeste verdoso y da un aspecto de reflectancia similar al presentado por los autores citados (ver fig. 19a) la forma anhidra es de color castaño y da, obviamente, un espectro diferente, como se ve en el b de la misma figura. Al producirse la rehidratación, el color primitivo se regenera.

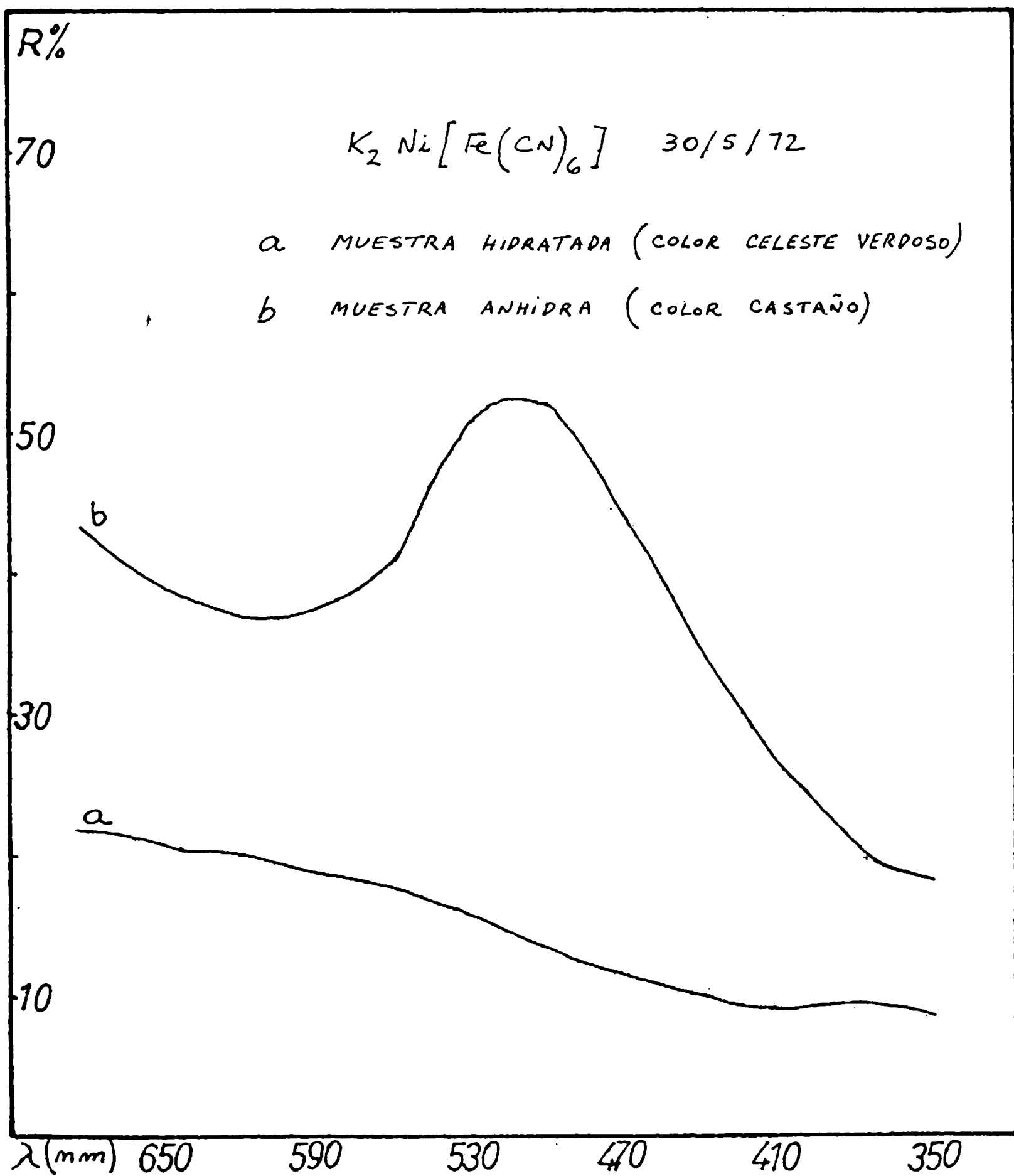


Figura N°19 Espectro de Reflectancia del $K_2 Ni(Fe(CN)_6)$

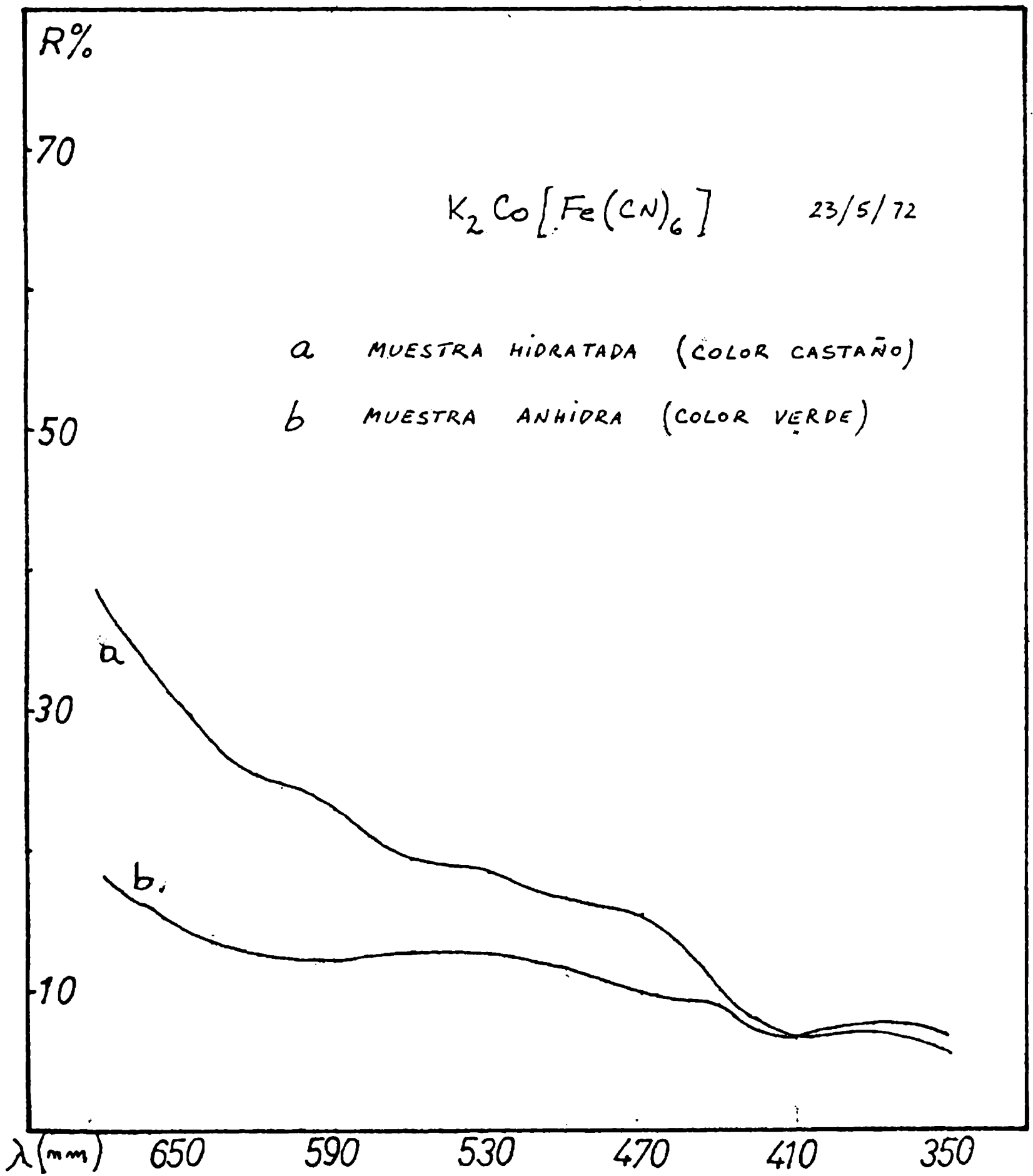


Figura N° 20 Espectro de Reflectancia del $K_2Co(Fe(CN)_6)$

Repetida la experiencia con $K_2Co(Fe(CN)_6) \cdot x H_2O$ obtenido en la misma forma, su color resulta ser chocolate claro que vira el verde oscuro por deshidratación. Los correspondientes espectros de reflectancia aparecen en la figura 20 en las que están identificados las letras a) y b) respectivamente. También en este caso se regenera el color primitivo al producirse la rehidratación de la forma anhidra. Las diferencias observadas en los colores y, naturalmente, en los espectros de reflectancia de las formas anhidras e hidratadas de esas sales de níquel y cobalto resulta estar en desacuerdo con lo aseverado por Shriver y col.¹⁰⁶⁾ pueden ser tomados como confirmación de la teoría esbozada en páginas anteriores en relación con los espectros electrónicos de los nitroprusiatos de transición (II).

Cabe señalar que los espectros de infrarrojo de los ferrocianuros de potasio y níquel o cobalto hidratado en lo que a la contribución del agua se refiere, son similares a los de los nitroprusiatos de hierro, cobalto y níquel.

Los resultados analíticos (químicos) y roentgenográficos obtenidos para los ferrocianuros de potasio y níquel o cobalto preparados en este trabajo coinciden con los esperados o registrados en la literatura.

Por otra parte, el espectro electrónico del nitroprusiato de hierro (II) hidratado presenta una única banda asociada al catión situada en 550 cm^{-1} , que de acuerdo a lo señalado en el tratamiento introductorio, debe corresponder a la transición ${}^5D_{2g} \longrightarrow {}^5T_{2g}$; mientras que el del nitroprusiato de manganeso no registra ninguna banda característica del catión, pues como ya ha sido

mencionado, todas ellas deben tener un coeficiente de absorberencia muy pequeño por ser transiciones doblemente prohibidas.

Por supuesto que en ambos espectros se encuentran las bandas de absorbercion caracteristicas del anion, que como ya se dijo anteriormente corresponden a las transiciones $2 b_2 \longrightarrow 7 e$ y $6 e \longrightarrow 7 e$.

En el caso particular del nitroprusiato de hierro (II) su deshidratacion no altera, al menos en forma notoria, el color de la sustancia, aunque la banda de absorbercion asociada al caton se desplaza, como ya se vio en las sales de cobalto y niquel, hacia mayor longitud de onda (575 cm^{-1}), lo que indica que la deshidratacion produce invariablemente una disminucion de la fuerza del campo ligando que rodea al caton.

Susceptibilidades magneticas: Se ha medido la susceptibilidad paramagnetica de los pentacianonitrosilferratos (II) de transicion cubicos, puesto que si bien el anion es diamagnetico³⁷⁾ como se dijo en la pag. 48 los nitroprusiatos en cuestion son paramagneticos, debido a la presencia de electrones desapareados en los cationes, con excepcion del caso del zinc que tiene estructura de pseudogas noble (d^{10}) y por ende es diamagnetico.

Los valores experimentales de las representativas susceptibilidades magneticas se detallan en la Tabla XLII.

TABLA XLII

Medidas de susceptibilidades magnéticas de los pentacianonitrosilferratos hidratados y anhidros.

	config. electrón. catión	Nºe ⁻ desap. catión	u. teor. (M.B.)	u. exp. (M.B.)
Mn. Npr. 2H ₂ O	t _{2g} ³ e _g ²	5	5,92	6,00
Fe. Npr. 4H ₂ O	t _{2g} ⁴ e _g ²	4	4,90	5,21
anhidro	-----			5,10
Co. Npr. 6H ₂ O	t _{2g} ⁵ e _g ²	3	3,87	4,70
anhidro	-----			4,53
Ni. Npr. 4H ₂ O	t _{2g} ⁶ e _g ²	2	2,83	2,86
anhidro	-----			2,91
Zn. Npr. 3H ₂ O	t _{2g} ⁶ e _g ⁴	0	0	0

NOTA: u = momento magnético

Las diferencias entre los valores teóricos de espín solo y los valores experimentales deben atribuirse a la contribución orbital que se da en las configuraciones d⁶ y d⁷ de alto espín, ubicados en campos de ligandos octaédricos. Las diferencias observadas en este sentido para los nitrosilferratos de hierro (II) y cobalto (II), son comparables, por ejemplo, a las registradas para los sulfatos dobles de amonio y el correspondiente catión divalente hexahidratado¹⁰⁰⁾ para los que los valores respectivos del u_{exp.} son: Fe(II); 5,47 y Co(II): 5,10.

También fueron medidas las susceptibilidades de los pentacianonitrosilferratos (II) de hierro, cobalto y níquel anhidros, resultando ser practicamente iguales a

los de las correspondientes formas hidratadas, lo que indica que la pérdida de agua no afecta en forma sustancial al estado de coordinación de los cationes.

Pentacianonitrosilferrato (II) de cobre hidratado

Este compuesto, de color celeste, fue obtenido por precipitación directa cuando se mezclaron soluciones 0,1 M de $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})$ y de sulfato de cobre.

Análisis de la muestra

	%teórico	%encontrado	dens.	
			calc.	exp
$\text{Cu}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$				
	%Fe=17,70	%Fe=17,40	1,90	1,92
	%Cu=20,05	%Cu=19,83		
	%H ₂ O=11,40	%H ₂ O=11,65		

color: celeste

Diagrama de polvo: No es isotípico con los restantes pentacianonitrosilferratos (II) de los cationes bivalentes de los elementos de transición ya estudiados. Su diagrama de polvo presenta mucha más líneas de reflexión que el de los anteriores.

De acuerdo a la interpretación del diagrama se encontró que pertenece al sistema tetragonal, resultado que difiere notablemente con el obtenido por Ayers y Waggoner⁴⁷⁾, quienes asignaron para los nitroprusiados de cobre una celda cúbica primitiva.

Los datos cristalográficos obtenidos en este trabajo se tabulan a continuación.

TABLA XLIII

Datos cristalográficos para el $\text{Cu}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) 10 - 50

h k l	d. obs.	d. calc.	I/I ₀
2 0 0	5,230	5,240	90
1 0 2	4,527	4,532	100
2 0 2	3,615	3,620	15
3 0 0	3,512	3,500	10
3 0 2	2,867	2,868	30
4 0 0	2,612	2,620	25
0 0 4	2,520	2,510	40
1 0 4	2,456	2,446	5
2 0 4	2,272	2,268	15
1 2 4	2,230	2,223	10
4 1 2	2,182	2,185	8
4 2 2	2,113	2,120	5
3 2 4	1,9104	1,9050	8

Parámetros de la celda unidad $a = 10,48 \pm 0,02\text{A}$.

$c = 10,05 \pm 0,02\text{A}$

De acuerdo al valor de la densidad, se determinó que el número de celda unidad es de 4.

En base a las condiciones de extinción por las Tablas Internacionales de Cristalografía⁵⁾ se halló que esta sustancia pertenece al grupo espacial N° 95 D_4^7 (P_{4322}).

El espectro de E.P.R. que se discutirá más adelante confirma que el nitroprusiato de cobre no cristaliza

en el sistema cúbico.

Espectro de infrarrojo: El espectro de infrarrojo presenta, como se puede ver en la fig. N^o 21, una banda intensa y aguda correspondiente al modo E del estiramiento CN, que se halla en 2202 cm^{-1} y que está seguida por lo menos por dos picos muy débiles ubicados en 2161 y 2154 cm^{-1} . Pero expandiendo las escalas de trabajo en esta zona, se pueden apreciar en realidad cinco picos, todos muy débiles y de intensidades diversas, cuyas frecuencias son: $2175, 2161, 2154, 2146$ y 2135 cm^{-1} .

La figura N^o 22 reproduce el espectro registrado en esa zona con el ~~valor~~ espectrofotómetro Perkin-Elmer 221, con factor de escala 0,8 y expansión 5.

Los más intensos de esos picos pueden corresponder a los estiramientos $^{13}\text{C} \ ^{14}\text{N}$ y los más débiles, a los de $^{12}\text{C} \ ^{15}\text{N}$, sin excluir la posibilidad de que haya superposición parcial de bandas. Esas bandas deben corresponder entonces a los estiramientos ecuatoriales y axiales de los grupos indicados ⁴⁰⁾⁴¹⁾⁴²⁾ desdoblados y activados en el caso de las ecuatoriales por efecto de la baja simetría de los sitios ocupados por los aniones en el cristal tetragonal. En relación a ello, cabe señalar que de acuerdo a las Tablas Internacionales de Cristalografía los aniones deben ocupar en la red sitios de simetría C_2 .

El diagrama de correlación entre el grupo puntual C_{4v} del anión nitroprusiato y el del sitio que éste ocupa en la sal de cobre (II) hidratada es ~~la~~ siguiente ⁸⁵⁾

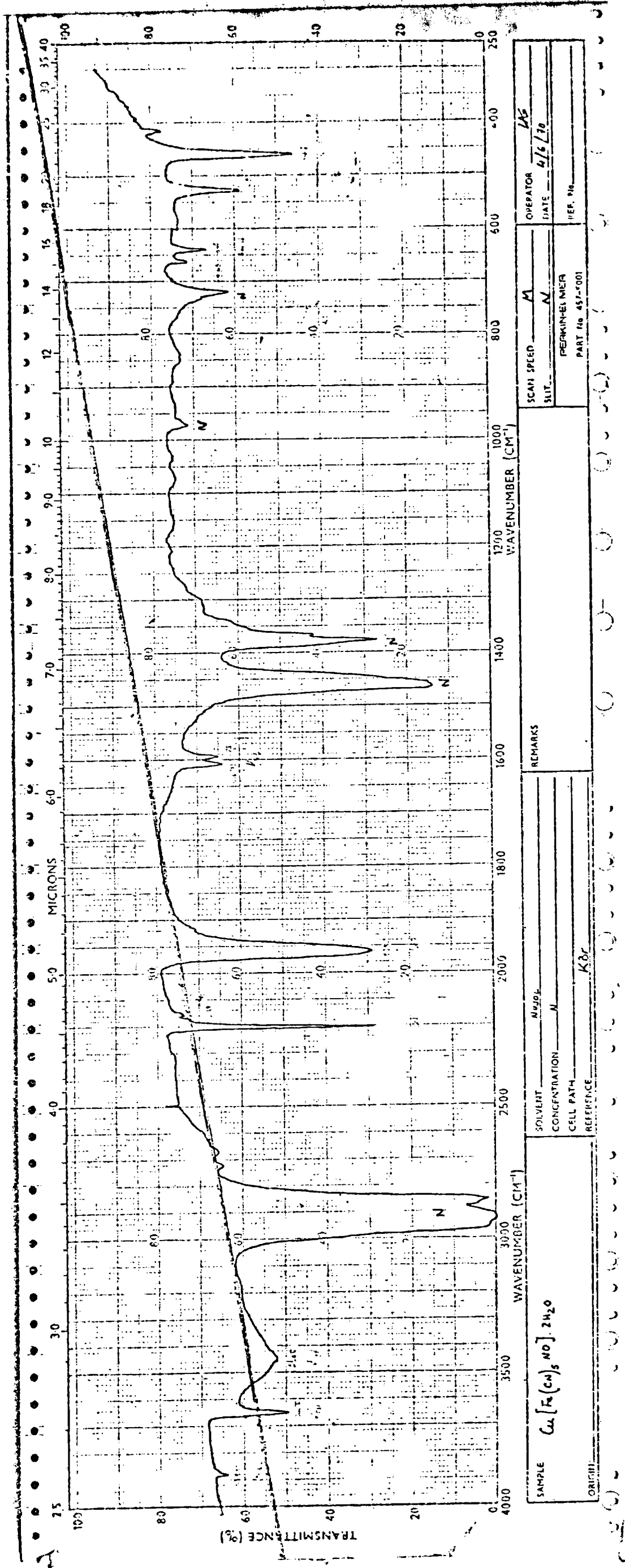


Figura No 21 Espectro de infrarrojo del $\text{Cu}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en mull de Nujol, Perkin Elmer 457.

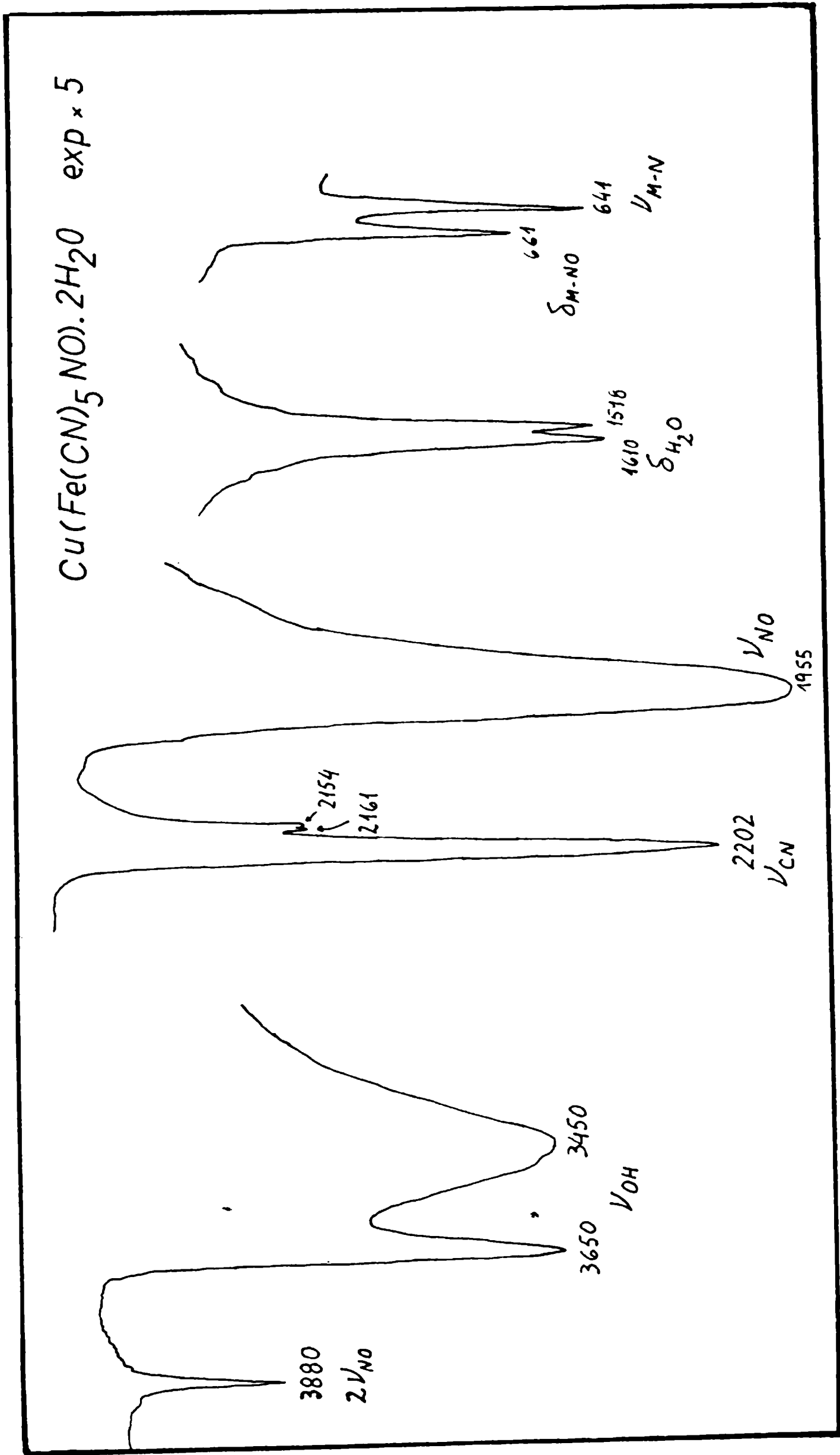
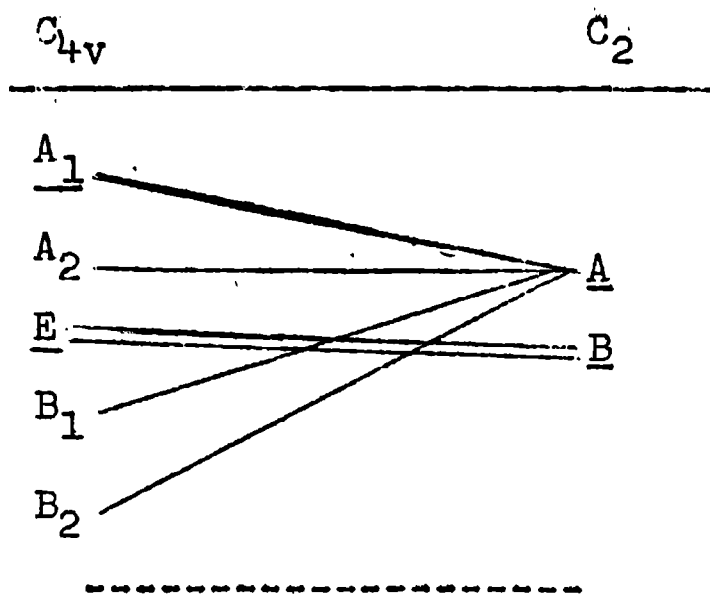


Figura No 22 Espectro de infrarrojo del $\text{Cu}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en pastilla de KBr, expandido x 5 en abscisas, (Perkin Elmer 457).

DIAGRAMA Nº 5



En el diagrama se indican, como siempre los modos activos en infrarrojo subrayando sus símbolos.

Se deduce del diagrama que el modo B_1 debería activarse y el modo E desdoblarse (en dos bandas) dando un total de 5 bandas debidas a los estiramientos CN.

La existencia de los cinco picos pocos intensos atribuidos a efectos isotópicos indicaría entonces que el desdoblamiento y/o activación por efecto de la baja simetría del sitio ocupado por el anión, se produce efectivamente.

Como en el caso de los nitroprusiatos de transición cúbicos, el elevado valor de la frecuencia del estiramiento CN denuncia la existencia de puentes M-CN-M.

La vibración asociada al enlace NO se presenta en forma de una banda ancha y bastante simétrica, con máximo en 1955 cm^{-1} .

Las vibraciones de baja frecuencia pueden ser asignadas directamente, por comparación con los nitroprusiatos discutidos anteriormente, en la forma que aparece en la tabla XXXVIII. Cabe señalar, de cualquier manera, la diferencia de intensidades relativas entre las bandas

δ_{M-NO} y ν_{M-N} con respecto a los casos anteriores, pues en el compuesto de cobre la última de esas bandas es más intensa que la primera, al revés de lo que ocurre en los otros casos. Por otro lado, en el nitroprusiato de cobre la separación y diferencia de intensidades de las bandas atribuidas a los estiramientos Fe-C son mayores que en los otros compuestos.

De cualquier manera, las diferencias anotadas no son demasiado importantes en relación a las vibraciones que podrían esperarse de la deformación tetragonal del cristal de nitroprusiato de cobre con respecto a los nitroprusiatos de los elementos que lo anteceden en la tabla periódica.

El agua de hidratación se comporta, vibracionalmente, en forma parecida al grupo I, salvo que la deformación angular, que también en este caso se asienta en una base ensanchada, aparece claramente dividida en dos bandas de intensidad prácticamente igual, que pueden corresponder a la deformación de agua ligada por uno y dos hidrógenos, respectivamente.

Los valores de las frecuencias de vibración del nitroprusiato de cobre se resumen en la tabla XLIV.

TABLA XLIV

Frecuencias espectroscópicas de IR del nitrop. de cobre

	$2\nu_{NO}$	ν_{OH}	ν_{CN}	ν_{NO}
$Cu(Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O)$	3880d	3650f ag 3450m an	2202 f 2161 i 2154 i	1955f

δ H ₂ O	δ MNO	\checkmark M-N	\checkmark M-N
1610m	661m	641m	δ MCN
1588m			528d
			458f
			412d

Deshidratación: Cuando se deshidrata el $\text{Cu}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no se observa ningún cambio de color, pero si una modificación de la estructura cristalina, como lo demuestra el diagrama de polvo correspondiente.

El diagrama fue realizado tanto a temperatura ambiente como a 130° con la cámara de alta temperatura en corriente de nitrógeno seco (N_2).

Ambos diagramas resultan idénticos. Debido a que no fue posible determinar los parámetros ni el sistema cristalino de la especie anhidra, en la tabla XLV sólo se presentan las líneas de reflexión y sus respectivas intensidades.

TABLA XLV

Diagrama de polvo del $\text{Cu}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})$ anhidro

Radiación usada K alfa de Cu (filtro Ni)

Angulo barrido (2θ) 10 - 50

d.obs.	I/I ₀	d.obs.	I/I ₀	d.obs.	I/I ₀
5,40	50	3,51	12	2,501	35
4,98	100	2,85	12	2,390	20
4,10	10	2,794	100	2,269	20
3,67	25	2,721	25	2,232	20
3m53	12	2,588	5		

El cambio de estructura cristalina que se produce en la deshidratación del nitroprusiato de cobre resulta inex-

aplicable en base a la suposición de que la estructura de la sustancia hidratada se deriva simplemente de la estructura cúbica general de los nitroprusiatos de transición por deformación tetragonal provocada por efecto Jahn-Teller⁵¹⁾⁵³⁾. Es sugestivo, por otra parte, que la estructura cristalina del ferrocianuro de cobre y potasio anhidro sea tetragonal con parámetros muy próximos a los del nitroprusiato de cobre hidratado, como se muestra a continuación.

	$\text{Cu}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	$\text{K}_2\text{Cu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ ⁷⁴⁾
a	10,05	9,85
c	10,48	10,50
c/a	1,042	1,066

Espectroscopia EPR

Para el caso de iones metálicos, que poseen un electrón desapareado, aplicando un campo magnético externo es posible romper la degeneración del estado energético de espín.

Una transición entre esos dos estados energéticos de espín electrónico origina una absorción cuya frecuencia corresponde a la región de microondas. La energía de esa transición está dada por:

$$E = h \nu = g \beta H_0$$

donde $h = \text{cte. de Planck}$; $\nu = \text{frecuencia}$;

$g = \text{factor de desplazamiento espectroscópico}$

Para gases o soluciones, g es promediado sobre todas las orientaciones debido a la libertad de movimiento de las moléculas, pero en un cristal el movimiento está restringido.

Quando el ión paramagnético está localizado en un cristal cúbico perfecto (sitios de simetría O_h o T_d); el valor de g es independiente de la orientación del cristal en cambio cuando disminuye la simetría del sitio cristalino el valor de g obtenido depende de la orientación del cristal⁵⁴⁾,

Para el caso particular del nitroprusiato de cobre dihidratado, el espectro de EPR (figura 24) nos ha servido para confirmar la estructura tetragonal propuesta en este trabajo, en contraposición con la estructura cúbica postulada por Ayers y Waggoner⁴⁷⁾.

En efecto se ha determinado que, en este compuesto el valor de g varia según la orientación de la muestra. Los resultados obtenidos son los siguientes:

$$g_{11} = 2,328 \text{ (primer pico y menor)}$$

$$g_{\perp} = 2,066 \text{ (segundo pico)}$$

A partir de estos datos se obtuvo el valor promedio

$$\bar{g} = \sqrt{\frac{g_{11}^2 + 2 g_{\perp}^2}{3}} = \sqrt{\frac{(2,328)^2 + 2 \times (2,066)^2}{3}} = 2,157$$

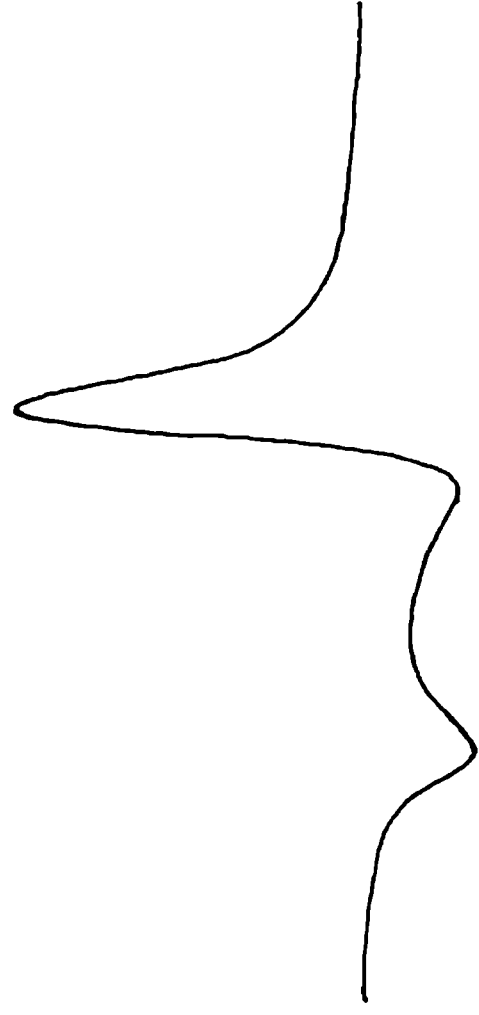
En base al valor promedio de \bar{g} (\bar{g}) se calculó el momento magnético (en magnetones de Bohr) asociados al ión Cu^{2+} en el $Cu(Fe(CN)_5NO) \cdot 2H_2O$ a los efectos de compararlos con el valor experimental, medido en las condiciones experimentales ya expuestas.

$$\text{momento magnético cal.: } 2,157 \times \frac{\sqrt{3}}{2} = 1,85 \text{ MB}$$

$$\text{momento magnético medido} = 1,91 \text{ MB}$$

Las condiciones de trabajo para la obtención del espectro EPR fueron los siguientes:

Espectro de EPR del CuNpr. $2H_2O$



$g_{||}$

g_{\perp}



Figura No 24 Espectro de EPR del $Cu(Te(CN)_5NO) \cdot 2 H_2O$

$\lambda = 3 \text{ cm}$; $\nu = 9 \text{ G Hz}$ $H_0 = 3000 \text{ Gauss}$
modulación del campo 400 Hz

Conviene hacer notar que la similitud estructural encontrada entre el nitroprusiato de cobre dihidratado y el $K_2Cu(Fe(CN)_6)$ anhidro, cuyos parámetros ya han sido presentados, también se manifiesta en espectroscopia de EPR; los valores de g para el $K_2Cu(Fe(CN)_6)$ anhidro son los siguientes:

$$g_{\parallel} = 2,24 ; \quad g_{\perp} = 2,06$$

El espectro de infrarrojo de la forma anhidra muestra muy pocas variantes respecto al de la sustancia hidratada.

La banda de estiramiento $\nu(N-E)$ aparece corrida hacia frecuencias mayores con su máximo en 2212 cm^{-1} y con inflexiones en 2198 2169 cm^{-1} , que podrían deberse al efecto isotópico, aunque la primera de ellas aparezca, quizá, excesivamente desplazada con respecto a la máxima frecuencia atribuida al estiramiento $^{13}C^{14}N$ en el nitroprusiato de cobre hidratado, esta comparación se hace con respecto al corrimiento ya mencionado, que experimenta, en la deshidratación, el pico de la banda $\nu(^{12}C^{14}N)$ (E). Queda, de cualquier manera, la posibilidad de que alguna de aquellas inflexiones pueda originarse en el cambio de estructura cristalina que se produce a consecuencia de la deshidratación. La banda del estiramiento NO , a su vez, sufre un desplazamiento de aproximadamente 30 cm^{-1} hacia frecuencias menores.

En la zona de baja frecuencia, los cambios más notables se producen en una de las bandas asignadas al estiramiento $M-N$, que se reduce notablemente en intensidad y se desplaza a frecuencia mayor, y en la banda que po-

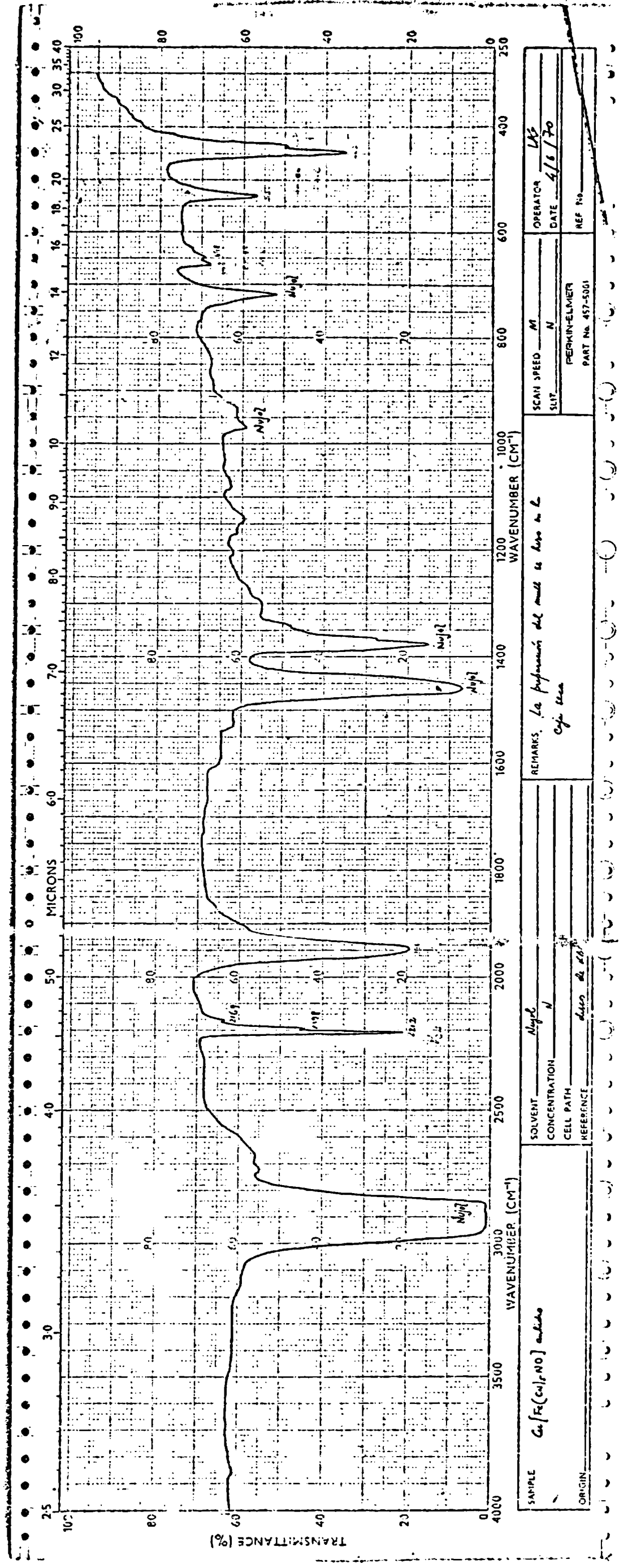


Figura No 23 Espectro de infrarrojo del Cu(Fe(CN)₅NO) anhidro, en mull de Nujol, Perkin Elmer 457.

dría ser atribuída al estiramiento M-C que se corre a frecuencia menor y se desdobla apreciablemente. Este efecto puede deberse al cambio de estructura cristalina provocada por la deshidratación; sin embargo ese desdoblamiento aparece ya en los nitroprusiatos cúbicos como se vio anteriormente.

PENTACIANONITROSILFERRATO (II) DE CADMIO

Este compuesto, de color rosa muy pálido, fue obtenido por precipitación directa, a partir de soluciones 0,1 M de $CdSO_4$ y $Na_2(Fe(CN)_5NO)$.

Los resultados del análisis químico y sus densidades se muestran a continuación:

Resultados analíticos		densidades	
calculados	hallada	calculada	experimen.
%Fe = 15,37	%Fe = 15,26	2,66	2,72
%Cd = 30,87	%Cd = 29,95		
%H ₂ O = 9,89	%H ₂ O = 10,07		

Estructura cristalina: Los resultados cristalográficos obtenidos indican que esta sustancia pertenece al sistema ortorrómbico. La disminución de simetría de su red cristalina, en comparación con los nitroprusiatos de los cationes bivalentes de transición ya estudiados puede ser atribuída al valor relativamente grande del radio iónico del Cd^{2+} , aunque el correspondiente hexacianoferrato (III) todavía conserva la simetría cúbica⁶⁰⁾. El cambio de simetría torna entonces comparables, en este sentido, al nitroprusiato de cadmio con el ^{de}bario pues éste es también ortorrómbico aunque sus correspondientes grupos espaciales son distintos.

Las posiciones e intensidades de las líneas de reflexión que aparecen en el diagrama de difracción se detallan en la Tabla XLVI, junto con los correspondientes índices de Miller.

TABLA XLVI

Datos cristalográficos del $\text{Cd}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro Ni)

Angulo barrido (2θ) 10 - 40

h k l	d. obs.	d. calc.	I/I_0
0 1 1	6,240	6,250	5
0 2 0	5,740	5,762	10
2 0 0	5,260	5,271	100
1 2 0	5,020	5,040	50
2 1 0	4,750	4,770	80
2 0 1	4,352	4,341	10
1 2 1	4,190	4,180	25
2 2 0	3,858	3,860	33
0 0 2	3,745	3,741	10
0 3 1	3,405	3,421	8
3 0 1	3,229	3,222	12
0 2 2	3,151	3,240	10
0 4 0	2,878	2,872	25
4 0 0	2,649	2,635	6
2 4 0	2,532	2,520	45
4 2 0	2,402	2,400	8

Parámetros $a = 10,52 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 Grupo espacial $b = 11,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 N° 31 Pnm $2_1C_7^7$ $c = 7,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$

El número de fórmulas por celda unidad es 4.

Espectro de infrarrojo: Puesto que el grupo espacial del $\text{Cd}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es C_{2v}^7 , existen sólo dos posibilidades para la ubicación del anión nitroprusiato en la red cristalina⁵⁾, a saber: en sitios C_s o en C_1 . En consecuencia, deberá esperarse el desdoblamiento de los modos E y la activación de las especies B_1 y B_2 ; sin embargo, el espectro de infrarrojo en este sentido es prácticamente igual a los de los nitroprusiados de zinc y de manganeso hidratados.

Las frecuencias de las vibraciones y sus asignaciones están consignadas en la Tabla XLVII.

TABLA XLVII

Frecuencias de vibración del $\text{Cd}(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$2 \nu_{\text{NO}}$	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	ν_{CN}	ν_{NO}
3860 d	3680 i	2198 m	1956
	3665 m.ag	2177 f	1944 f
	3632 m.ag	2145 d	
	3598 m.ag	2135 d	
	3580 m.ag		
	3570 i		
	ca 3380 m.an		
	3310 m.an		
	3225 m.an		

ν_{2H_2O}	δ_{M-NO} ν_{M-N}	ν_{M-C} δ_{M-CN}	ζ_{H_2O}
1654 i	662 m	508 m	ca 750 m; an
1649 d	649 d	478 d	ca 615 m; an
1645 i		438 f	320 d
1605 m		422 f	

Con respecto a los espectros de los nitroprusiatos de zinc y manganeso como rango más distintivo dentro de la similitud comentada anteriormente, es de señalar, en el espectro de la sal de cadmio, la presencia de una segunda banda en la zona de los estiramientos asignables a puentes de hidrógeno fuertes. Se trata de la banda ~~con~~ concentrada en 3296 cm^{-1} cuya intensidad relativa y aspecto con comparables con los de la banda de frecuencia algo menor, presente en las tres sustancias.

La multiplicidad de bandas asignables a las vibraciones de las ocho moléculas de agua presentes en la celda unidad del nitroprusiato de cadmio, indica claramente la posibilidad de considerar acoplamientos mutuos entre las moléculas vecinas.

Conviene recordar que por ser las vibraciones del agua no degeneradas y activas ($2 A_1 + B_1$, en C_{2v}) no se puede esperar ni desdoblamientos ni activaciones por efecto de la baja simetría de los sitios que el agua debe ocupar en el cristal en cuestión (C_s o C_1).

El diagrama de correlación entre C_{2v} (grupo puntual) y C_{2v} (grupo factor) predice 24 bandas internas activas cualquiera sea la posición que ocupen las moléculas de agua (C_s o C_1).

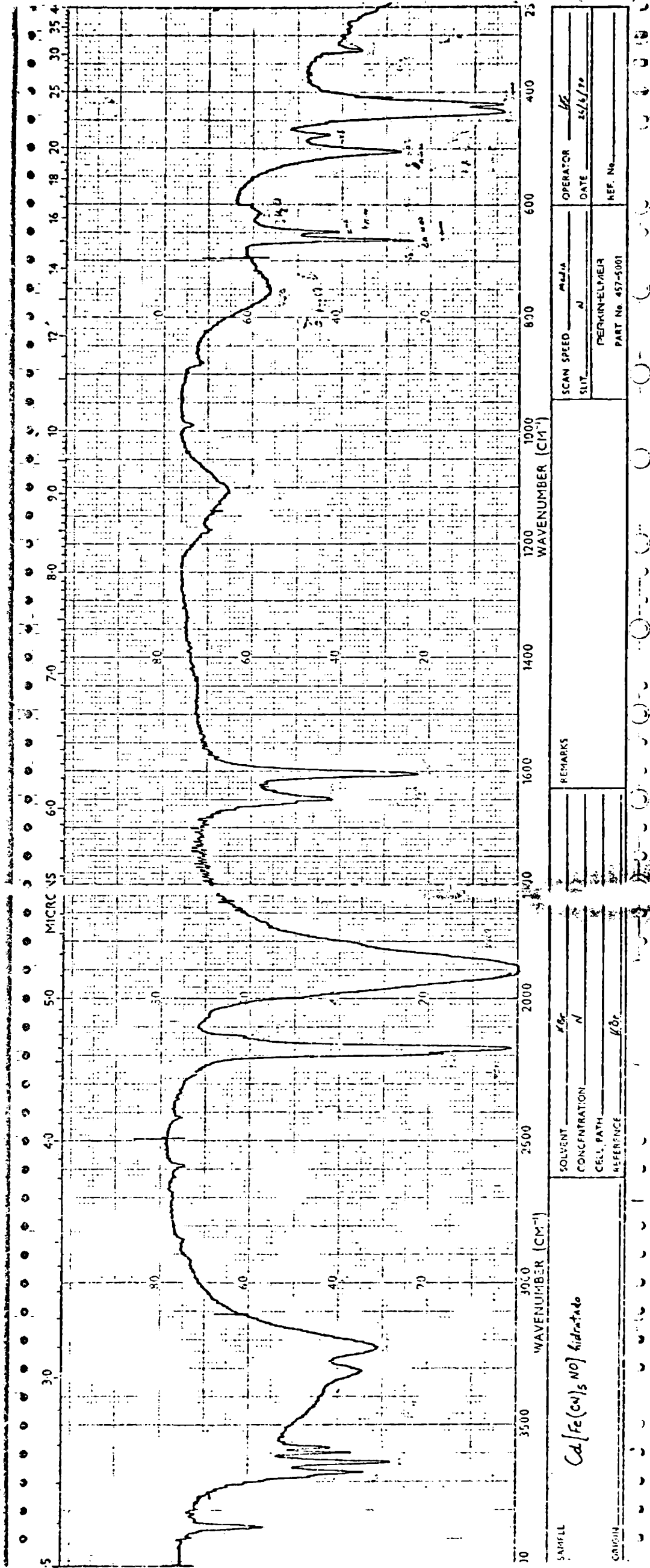


Figura No 25 Espectro de infrarrojo del $Cd[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, en pastilla de KBr, Perkin Elmer 457.

La distribución de las frecuencias entre los modos activos del grupo factor C_{2v} será el siguiente:

	Cs	o	C ₁
A ₁	4 v ₁	4 v ₂	4 v ₃
B ₁	4 v ₁	4 v ₂	4 v ₃

El espectro obtenido no permite decidir entre los dos alternativas pues si bien el número de bandas de agua realmente observables es inferior, por otra parte se sabe que es muy raro que el desdoblamiento por acoplamientos se manifieste en toda su plenitud. De cualquier forma, existe un desdoblamiento apreciable, particularmente dentro de la zona de los estiramientos; en ella aparecen bien diferenciados, los dos conjuntos de bandas esperables respectivamente de los estiramientos de los grupos OH libres y de los ligados por puentes de hidrógeno (posiblemente a electrones pi de los grupos CN y NO, como se sugirió anteriormente para los nitroprusiados de transición). Esa diferenciación se hace también evidente en la zona de la deformación angular figura 25, que presenta dos bandas, situadas en 1649 y 1605 cm⁻¹, la última de las cuales presenta mayor intensidad, y otras menos intensas que se manifiestan en los contornos de esas bandas.

En la zona de baja frecuencia además de las vibraciones enumeradas en la tabla XXXII, existe una banda muy ancha entre 800 y 500 cm⁻¹, cuyo máximo se halla en 750 cm⁻¹ y dos bandas más, situadas en 615 y 290 cm⁻¹ que corresponden a movimientos libracionales del agua.

Análisis térmico de algunos nitroprusiados

Como ya ha sido mencionado, las soluciones acuosas de nitroprusiato de estroncio, igualmente que las de amonio y tetraetilamonio, se descomponen más rápidamente que las de los restantes nitroprusiados.

Conviene señalar que aún a temperatura ambiente, las soluciones de los compuestos anteriormente mencionados se descomponen en pocas horas, formándose una solución verdosa que posteriormente origina un precipitado azul, que tiene ^{el} aspecto característico de los azules de prusia.

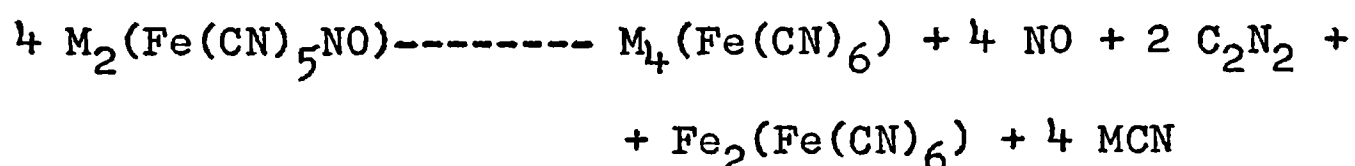
Para comprobar la labilidad del nitroprusiato de estroncio, en relación a otras sales del mismo anión, se realizó un análisis térmico de algunos nitroprusiados preparados en este trabajo, para ello se empleó un equipo Rigaku Y G L D Differential Thermal and Thermogravimetric Analyzer CW 8002-L2I el que se permite registrar simultáneamente las curvas termogravimétricas y diferencial térmica; para estandarizar las medidas se trabajó con circulación constante de nitrógeno ($100 \text{ cm}^3/\text{min.}$), se usó alúmina como material de referencia y la velocidad de calentamiento elegida fue de $3^\circ\text{C}/\text{min.}$; las temperaturas de los resultados del análisis diferencial térmico fueron leídas en el máximo de la curva.

El proceso de descomposición se inicia, en todos los casos con la pérdida de agua. A continuación se produce la pérdida del NO, la que es seguida por liberación de cianógeno. Ambos procesos (pérdida del NO y liberación de C_2N_2) suelen ocurrir, en algunos casos, casi simultáneamente. En este sentido, los nitroprusiados se comportan en forma diferente que otros complejos del tipo $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X})^{n-}$ (por ejemplo $\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{SO}_3^{2-}$, etc.), ya que en estos últi-

mos, sólo se pierde en primera instancia el ligando X y el desprendimiento de C_2N_2 comienza recién a temperaturas mucho más altas¹³⁹⁾.

Esta diferencia de comportamiento, puede explicarse, utilizando argumentos ya adelantados por Chamberlain y Greene⁹⁹⁾, en el sentido de que en el ión nitroprusiato, al perderse el NO^+ , el hierro que formalmente está como Fe^{2+} , se oxida a Fe^{3+} y éste a su vez vuelve ser reducido a su valencia original oxidando el CN^- a C_2N_2 . Cuando el sexto ligando es diferente (no tan fácilmente reducible) su liberación no implica ningún proceso de tipo redox.

En el caso de los nitroprusiatos, se supone que la primera etapa de descomposición transcurre según¹³⁹⁾:



M representa, en este caso, un catión monovalente.

En la Tabla XLVIII se reúnen las temperaturas observadas para la liberación del NO en todos los casos estudiados. Estos resultados muestran también, claramente, que la sal de estroncio es la más inestable termicamente, lo que confirma las observaciones cualitativas anteriormente comentadas con respecto a su inestabilidad.

XLVIII

compuesto	temperatura de perdida de NO	referencia
-----------	---------------------------------	------------

$Li_2Npr.4H_2O$	294°C	99)
-----------------	-------	-----

$Na_2Npr.2H_2O$	314°C	
-----------------	-------	--

$K_2 Npr. H_2O$	286°C	99)
-----------------	-------	-----

$Ca Npr.4H_2O$	225°C	
----------------	-------	--

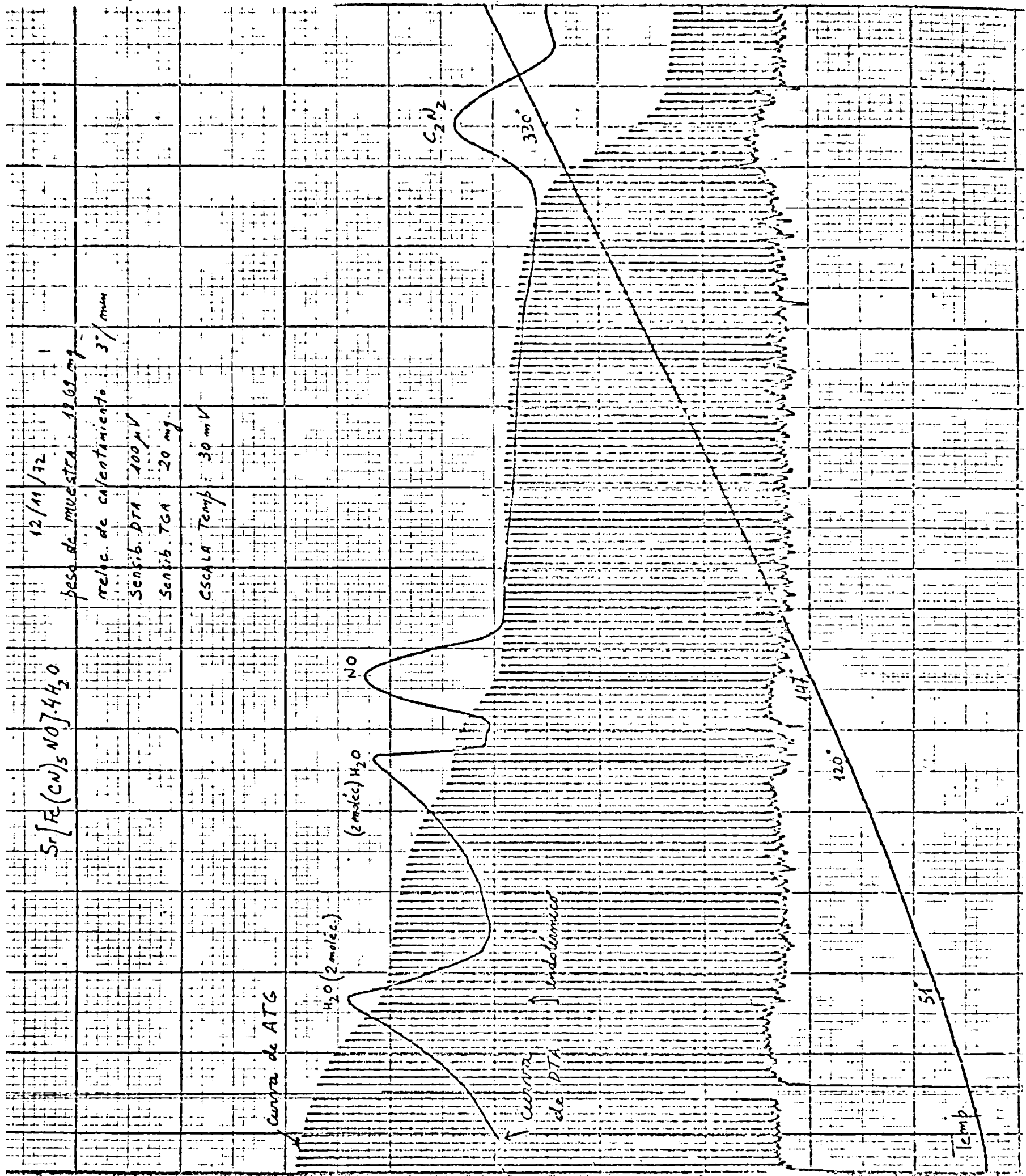


Figura N° 26 Diagrama de descomposición térmica del $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Co[Fe(CN)₅NO].6H₂O

14/9/72

Curva TGA

peso de muestra: 21,36 mg.

veloc. calentamiento 10°/min

Sensib DTA: 100 μV

Sensib TGA: 20 mg.

Temp: escala 30 mV

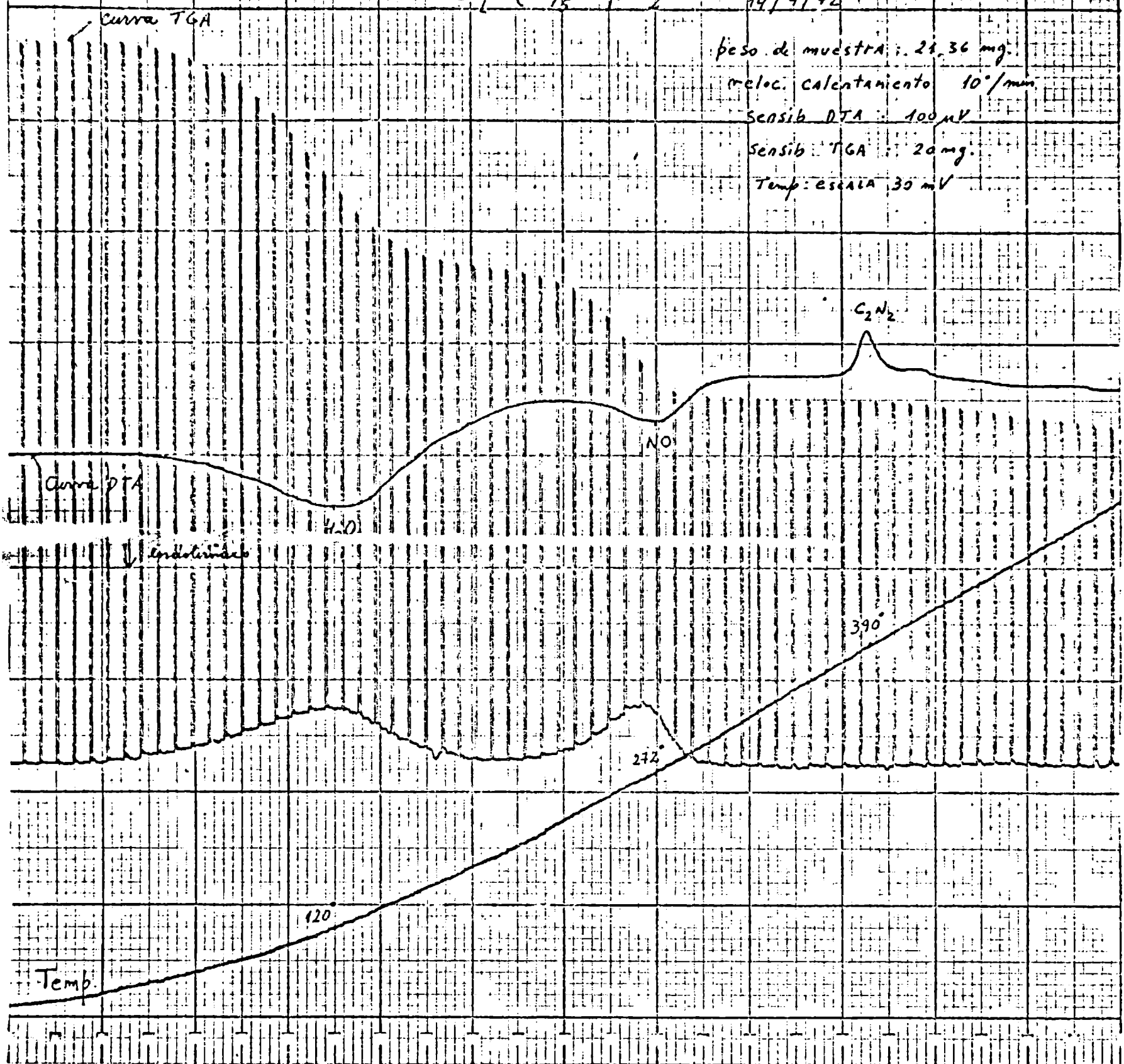
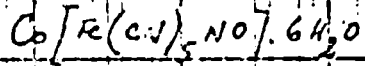


Figura N°27 Diagrama de descomposición térmica del Co (Fe(CN)₅NO).6H₂O.



14/9/72

Curva TGA

peso de muestra: 21,36 mg.

veloc. calentamiento 10°/min.

Sensib DTA 100 mV

Sensib TGA 20 mg.

Temp: escala 30 mV

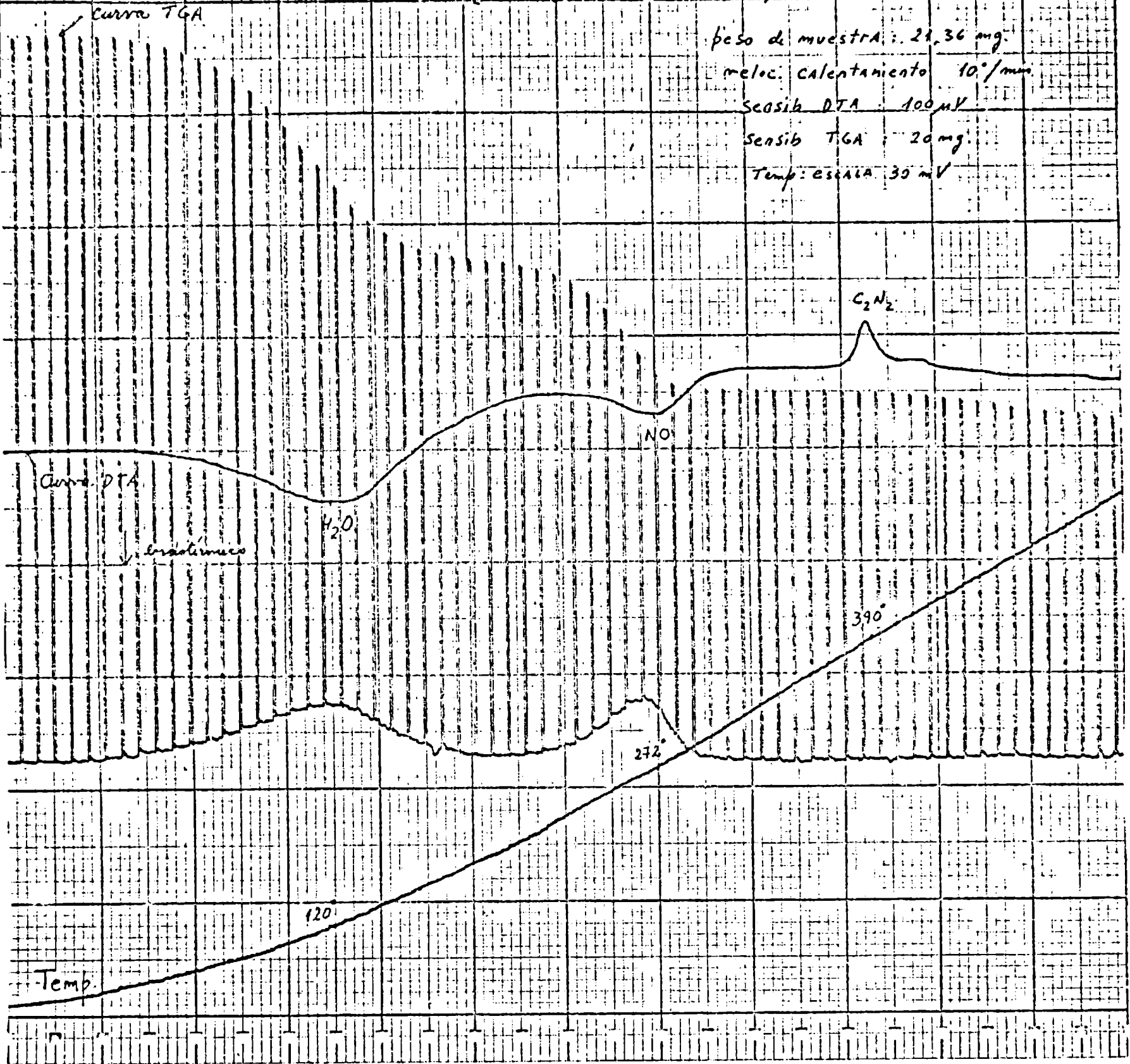


Figura N° 27 Diagrama de descomposición térmica del $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].6\text{H}_2\text{O}$.

Sr Npr. $4\text{H}_2\text{O}$	147°C
Ba Npr. $2\text{H}_2\text{O}$	333°C
Fe Npr. $4\text{H}_2\text{O}$	270°C
Co Npr. $6\text{H}_2\text{O}$	272°C
Ni Npr. $4\text{H}_2\text{O}$	275°C

CAPITULO III

PENTACIANONITROSILMANGANATOS (I)

Propiedades químicas generales del anión:

Al estado sólido y en la oscuridad las sales que forma este anión son estables por lo menos durante algunos meses, pero a la luz y al aire se descomponen considerablemente en pocos días, formándose sobre su superficie una capa parduzca que parece ser dióxido de manganeso.

La sal de potasio es atacada por una solución acuosa de amoníaco o de cualquier álcali formándose lentamente un precipitado de MnO_2 que aumenta considerablemente con el tiempo; a $100^\circ C$ la reacción se completa en pocos minutos.

Ese ataque que sufre el anión pentacianonitrosilmanganato (I) por parte del amoníaco o de álcalis impide la sustitución del grupo NO por otros ligandos, tales como NH_3 , H_2O , OH^- , NO_2^- , etc., al contrario de lo que sucede, por ejemplo, con el anión nitroprusiato, el cual como ya se ha mencionado, forma por sustitución una gran cantidad de aniones estables.

Por otra parte, al igual que para las soluciones de nitroprusiato, el agregado de soluciones concentradas de KCN sobre una solución de $K_3(Mn(CN)_5NO)$ no produce la sustitución del grupo ligante NO, lo que indica su gran estabilidad.

La adición de una solución de $AgNO_3$ sobre una solución de $K_3(Mn(CN)_5NO)$ produce un precipitado rosado que debería ser de $Ag_3(Mn(CN)_5NO)$, sin embargo esta sustancia no ha podido ser aislada pues se descompone muy rápidamente formando $AgCN$ y desprendiendo dióxido de nitrógeno. Esta reacción ha impedido la preparación de las sales solubles del anión pentacianonitrosilmanganato (I) por intermedio de la sal de plata.

Interesante es la reacción de este anión frente a diversos ácidos; así, cuando se lo trata, a temperatura ambiente con soluciones diluidas de HCl, H₂SO₄ y H₃PO₄, da rápidamente una solución rojiza, la cual ha sido atribuida por Cotton y col.³⁷ a una forma protonada del anión.

Sin embargo, es muy distinta la acción que sobre él ejercen los ácidos oxidantes (por ejemplo HNO₃), pues en estos casos se produce, al principio, la solución rojiza de la supuesta especie protonada, pero la reacción continúa hasta que se forma una solución amarilla que contiene el anión pentacianonitrosilmanganato (II); al mismo tiempo se observa gran desprendimiento de dióxido de nitrógeno.

Pentacianonitrosilmanganato (I) de potasio

Este compuesto fue obtenido siguiendo la técnica propuesta por Cotton y col.³⁷ es decir, haciendo reaccionar una solución saturada y recién preparada, de hexacianomanganato (III) de potasio con clorhidrato de hidroxilamina en medio debilmente alcalino⁵⁵⁾⁵⁶⁾. De esta manera se obtuvieron cristales aciculares de color violeta que fueron lavados repetidas veces con etanol 96% y éter dietílico y secados al aire. En estas condiciones la sustancia cristalizó con dos moléculas de agua.

Análisis de la muestra		densidad	
calculado	hallado	calc.	exp.
%Mn= 14,90	%Mn= 14,72	1,81	1,81
%K = 31,80	%K = 30,95		
%H ₂ O= 9,79	%H ₂ O= 9,61		

Estructura cristalina: La estructura cristalina del K₃(Mn(CN)₅NO)·2H₂O fue determinada por Tullberg y Vanneberg⁵⁷⁾ mediante un estudio con monocristales usando el método de Weissenberg¹⁾²⁾. La sustancia pertenece al sistema monoclinico y los parámetros de la celda unidad indi-

datos en ese trabajo son los siguientes: $a=17,778 \pm 0,004 \text{ \AA}$; $b=7,050 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $c=11,486 \pm 0,003 \text{ \AA}$ y $\beta=118,61 \pm 0,01$; siendo el grupo espacial el N°9 (C_c).

En dicho trabajo se hace referencia al diagrama de polvo realizado con registro fotográfico por el método de Guinier¹⁾²⁾, cuyos resultados difieren en algunos de los valores de las distancias interplanares así como en las intensidades de algunas de las líneas de reflexión, con los del diagrama obtenido en este trabajo usando la técnica de Debye-Scherrer, que se presentan en la tabla siguiente:

Tabla XLIX

Datos cristalográficos para el $K_3(Mn(CN)_5NO) \cdot 2H_2O$
Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)
Angulo barrido (2θ) $10-50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I _c
2 0 0	7,748	7,693	33
0 1 0	6,862	6,906	80
1 1 0	6,343	6,330	5
-3 0 1	5,945	5,963	5
2 0 1	5,215	5,214	3
1 1 1	4,982	4,997	10
-2 1 2	4,404	4,407	4
2 1 1	4,171	4,161	5
-3 1 2	4,084	4,082	3
-2 0 3	3,896	3,895	10
2 0 2	3,630	3,619	100
-5 0 1	3,520	3,523	15
-3 1 3	3,324	3,340	3
2 1 2	3,209	3,206	5
-5 1 1	3,140	3,138	10
-5 1 3	2,898	2,896	60
-6 0 3	2,822	2,829	2
-1 0 4	2,756	2,763	5
-2 1 4	2,659	2,663	5

3 2 1	2,614	2,614	2
5 1 1	2,508	2,509	10
-4 2 3	2,476	2,474	5
1 0 4	2,381	2,379	10
-5 2 3	2,344	2,343	5
-8 0 3	2,224	2,223	5
-7 1 4	2,193	2,202	2
-5 1 5	2,169	2,173	33
3 3 0	2,112	2,110	10
-7 0 5	2,089	2,088	5
-4 0 6	1,949	1,947	3
0 3 3	1,914	1,914	2
-8 1 5	1,884	1,884	10

Parámetros calculados $a = 17,91 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $b = 6,906 \pm 0,006 \text{ \AA}$
 $c = 11,695 \pm 0,006 \text{ \AA}$
 $\beta = 117,91 \pm 0,10$

De acuerdo al valor experimental de la densidad se determina que el número de fórmula por celda unidad es cuatro.

Espectro de infrarrojo Al iniciarse este trabajo, sólo se disponía de datos espectroscópicos fragmentarios para el pentacianonitrosilmanganato (I) de potasio, tanto hidratado como anhidro¹⁷⁾⁷²⁾, los cuales estaban restringidos exclusivamente al estudio de las vibraciones características del agua y de los estiramientos CN y NO. Posteriormente han aparecido nuevas publicaciones en las que se presentan y discuten esos espectros incluyendo los de formas isotópicas (^{15}NO)¹¹¹⁾¹¹²⁾ y D_2O ¹¹¹⁾; además en uno de esos trabajos se ha realizado un cálculo de coordenadas normales, usando un campo de fuerzas de simetría diagonalizado¹¹¹⁾.

Los espectros de control realizados con el pentacianonitrosilmanganato (I) de potasio preparado por nosotros coincide, en general, con los presentados en

las publicaciones aludidas, tanto para la forma dihidratada como para la anhidra. Hay que señalar, sin embargo, algunas diferencias en favor de nuestros espectros en lo que se refiere a la mejor resolución y mayor riqueza de detalles, obtenidos en el caso de la forma hidratada, que se repiten en muestras provenientes de diferentes preparaciones y/o recristalizaciones y por lo tanto deben ser consideradas como genuinas. Por otra parte, en las publicaciones citadas se advierten algunas diferencias en el número de bandas observadas y en el criterio de asignación, que merecen ser señaladas y comentadas; además esos trabajos dejan también lugar para ampliar algunas de las discusiones y para agregar algunos puntos que no han sido considerados explícitamente.

En las tablas siguientes se han reunido los resultados obtenidos por Miki y col.¹¹¹⁾ y por nosotros mismos para el $K_3(Mn(CN)_5NO) \cdot 2H_2O$, a los fines de facilitar su comparación y discusión. Más adelante se hará lo mismo con los resultados correspondientes a la forma anhidra.

Tabla I

Vibraciones características del $K_3(Mn(CN)_5NO) \cdot 2H_2O$

Asignación global	Miki y col. ¹¹¹⁾	Este trabajo (pastilla KBr)
✓ OH	3600m 3410m,an 3250d	3580f 3440d 3380f 3255m
✓ CN	2129d 2095mf 2054i	2132m,ag 2114i 2095mf 2072i 2056d
✓ NO	1741mf 1733mf	1740mf 1726mf 1710i 1695i

δ H ₂ O	1657c 1638n	1653c 1636n
δ MNO	663n	668n,ag 663n,ag
\checkmark MN	653n	653n
\checkmark NC δ MCN	494n 451nf	498n,an 454n,ag
	435i <i>desdoblamiento</i>	445i
	423n	425c
	405f	408m
	365f	368n
	318n	317c
ζ H ₂ O		ca670n,an ca465n,an

Podemos indicar ahora cuales son las diferencias en favor de nuestro espectro a que se hace alusión más arriba, a saber: a) pico débil en 3440 cm^{-1} , zona de estiramiento OH; b) dos inflexiones adicionales y mejor definición de un pico, en la zona de estiramiento CN; c) inflexiones en la región del estiramiento NO, atribuibles a efecto isotópico (^{15}NO); d) nítida banda ancha, típica de libración del agua con máximo estimado en 670 cm^{-1} , a la que se superponen las tres bandas atribuidas al estiramiento Mn-N y deformación Mn-NO; e) doblete en $663\text{--}668\text{ cm}^{-1}$; f) inflexión adicional en 445 cm^{-1} ; g) doblete en $317\text{--}322\text{ cm}^{-1}$. Respecto a las asignaciones realizadas, es de señalar que Miki y col.¹¹¹⁾ no discuten explícitamente las bandas de agua; por otra parte analizan en forma incorrecta los desdoblamientos y actividades esperados para las vibraciones del anión $(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})^{3-}$ en el cristal, lo que los lleva, por un lado, a hacer predicciones falsas, y por otro, a pasar por alto un detalle tan notorio e importante como es el desdoblamiento del grupo NO.

Si tenemos en cuenta que los sitios de ocupados por los aniones en la red cristalina, así como los corres-

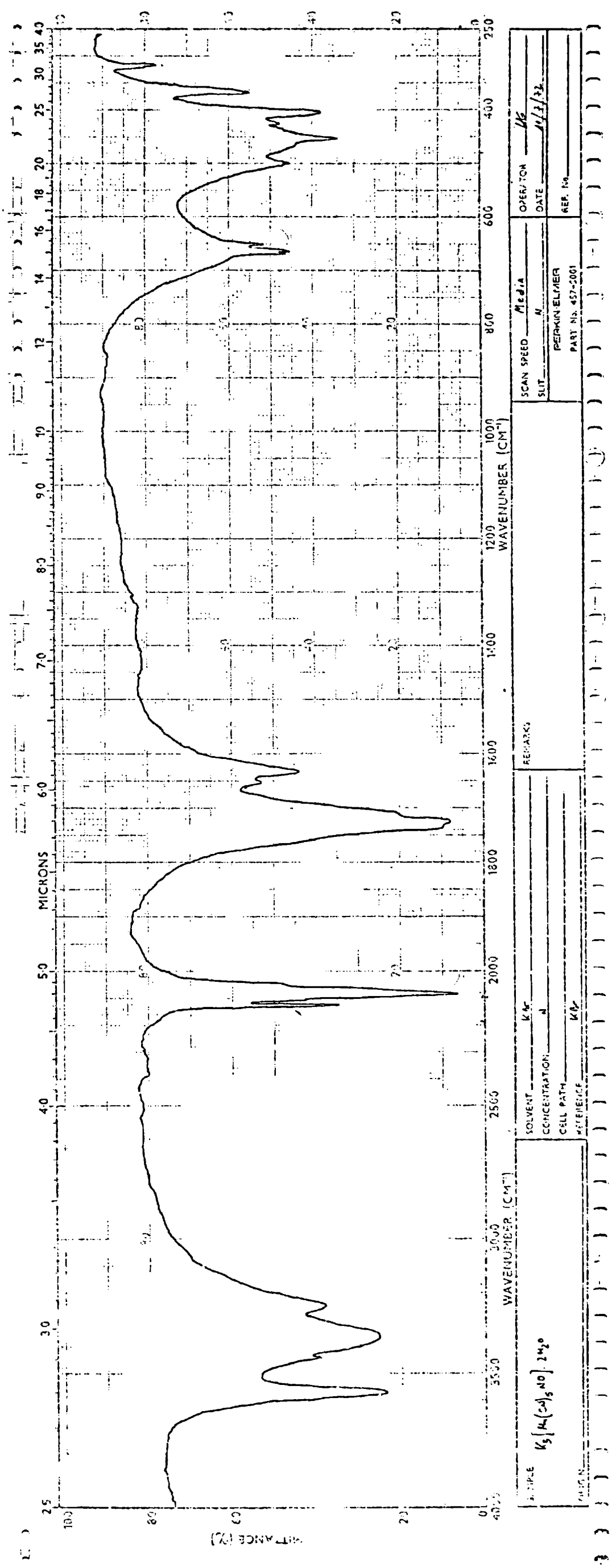
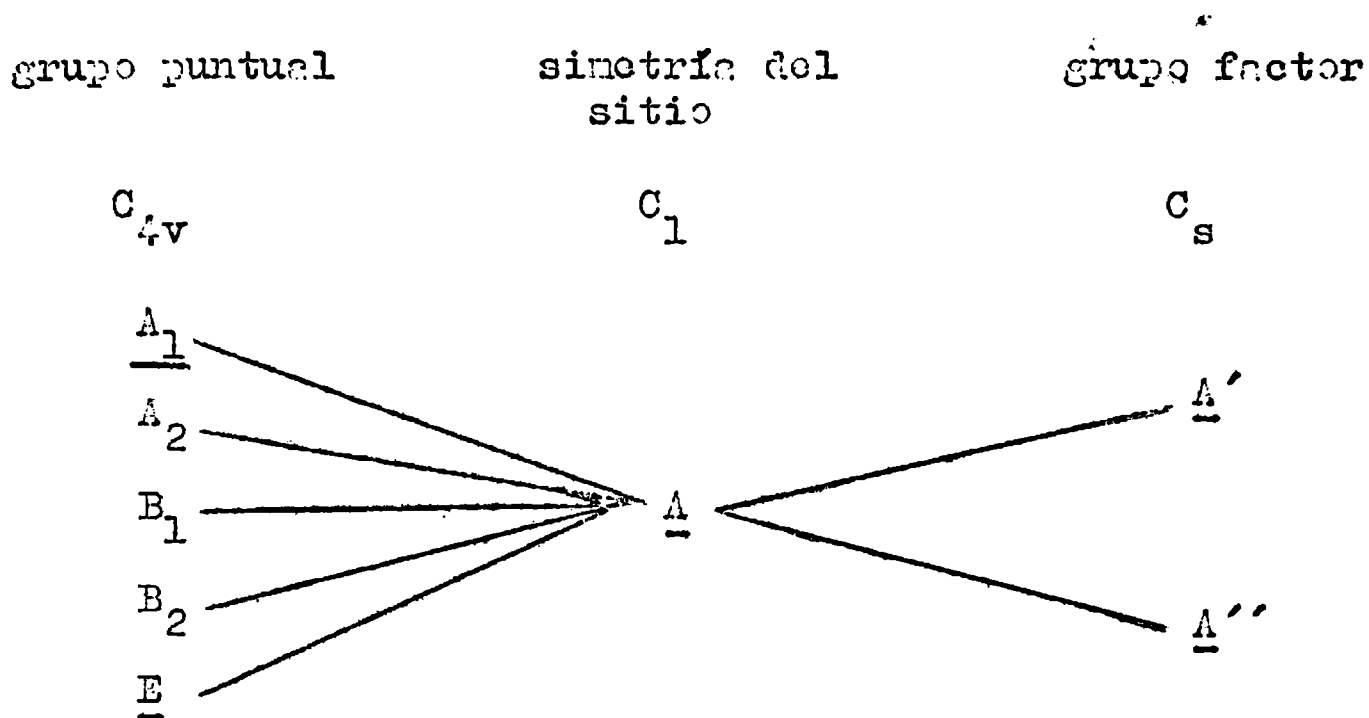


Figura No 28 Espectro de infrarrojo del K₅ (Mn(CN)₅NO) · 2H₂O, en pastilla de KBr, Perkin Elmer 457.

pendientes al agua y a los cationes, son todos de simetría C_1 ⁵⁾, resulta evidente que si consideramos efectos de interacciones mutuas se puede plantear el siguiente diagrama de correlación

Diagrama de correlación N°6

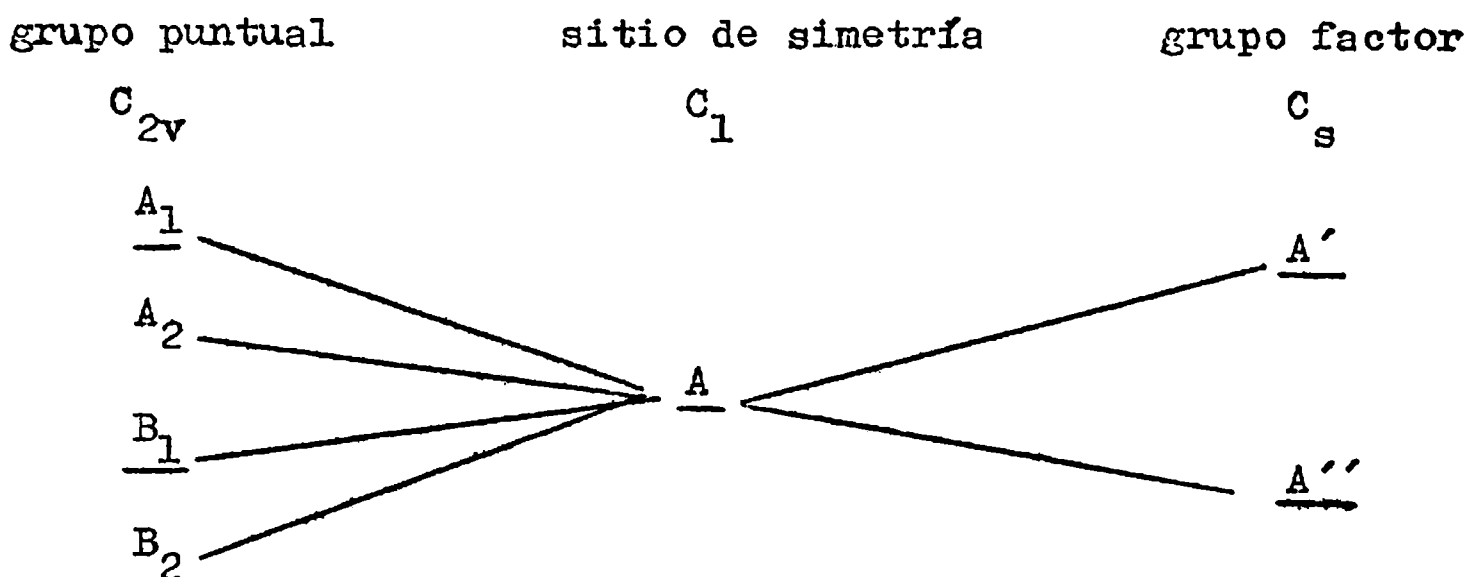


Es evidente que a consecuencia de la interacción entre los cuatro aniones que entran en la celda unidad, el modo E debe desdoblarse o transformarse en A' y A'' y un modo A_1 debe originar, a su vez, sendos modos A' y A'' . En cambio el modo original B_1 , que como se mencionó en la parte general de este trabajo, es inactivo para el grupo puntual C_{4v} debe activarse y desdoblarse (A' y A'') debido precisamente a los efectos dinámicos producidos por las interacciones ya citadas.

Se explican así fácilmente no sólo los mayores detalles observados en nuestros espectros, que son, por otra parte, perfectamente compatibles con las asignaciones hechas por Miki y col.¹¹¹⁾, sino también otros que ellos se ven obligados a pasar por alto. De excelente ejemplo sirve, en este sentido, el muy notable desdoblamiento de la banda de estiramiento NO, que sólo puede ser explicado por efectos dinámicos que se hacen especialmente evidentes en ese grupo, como sucede en ciertos casos con el anión nitroprusiato (por ejemplo: sales de potasio, rubidio, amonio, cadmio, etc.)

En lo que se refiere al agua de hidratación se esperan de ella, en el cristal, 24 modos activos repartidos por mitades entre las especies de simetría A' y A'' debido a que hay 8 moléculas de agua en la celda unidad, cada una de las cuales posee tres modos internos de vibración ($2 A_1 + B_1$). Para mayor visualización del problema se analiza a continuación el correspondiente diagrama de correlación ⁸⁴⁾:

Diagrama de correlación N°7

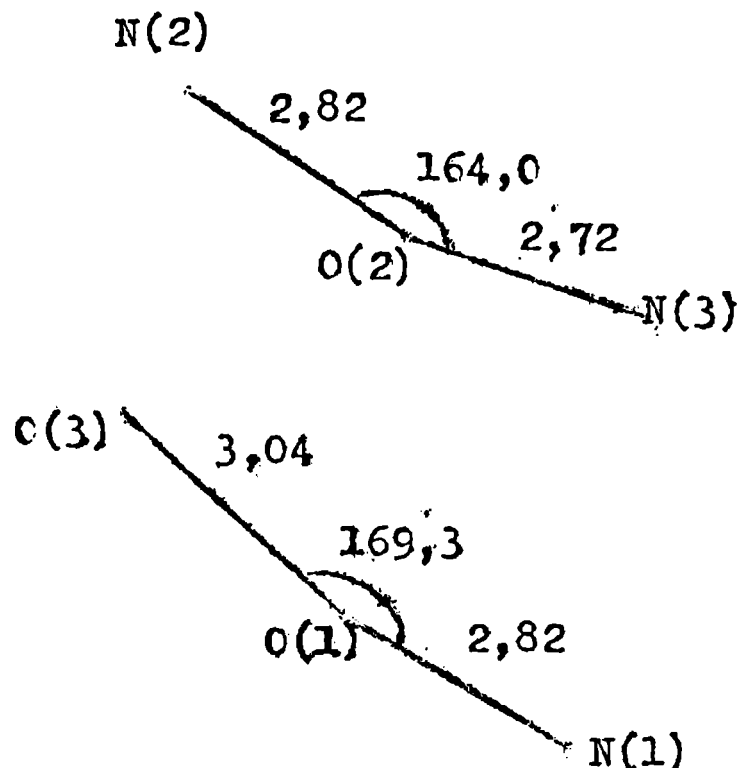


Las ocho moléculas de agua contenidas en la celda unidad se encuentran ubicadas en sitios de simetría que corresponden a dos de los infinitos grupos de cuatro posiciones cada uno de simetría C_1 ⁵⁾, que están comprendidos en el grupo espacial en cuestión. Ambos grupos de posiciones generales no son equivalentes desde el punto de vista cristalográfico y, por ende, tampoco deben serlo desde el espectroscópico. Por otra parte, los átomos de hidrógeno que forman parte de esas moléculas de agua deben agruparse, a su vez, también en conjuntos no equivalentes de cuatro átomos cada uno, perteneciendo los dos átomos de una misma molécula a grupos distintos.

Esa diversidad de posibilidades queda confirmada por los resultados obtenidos por Tullberg y Vanneberg ⁵⁷⁾, quienes determinaron la existencia de dos grupos diferentes de átomos de oxígeno de agua, en la forma que representa la figura N°29, en la que las distancias internucleares están dadas en Angstroms y los ángulos en

grados de arco, siendo las respectivas desviaciones estándar $\pm 0,02$ y $\pm 0,7$.

figura 29



Los números entre paréntesis identifican a los átomos en juego, siendo O (1) y O (2) átomos de oxígeno de agua; O (3) de oxígeno de NO; N (1) y N (2), de nitrógeno pertenecientes a grupos CN ecuatoriales y N (3), de CN axial.

Lo reducido de las distancias O(1)--N(1) y O(2)--N(2) ha sido considerado por Tullberg y Vanneberg⁵⁷⁾ como indicador de que dos de los cuatro átomos de hidrógeno están ubicados en esas direcciones ligando o puenteando así al agua con los aniones. Las otras distancias, es decir O(2)--N(3) y O(1)--O(3), a pesar de que exceden las sumas de los radios covalentes de los respectivos átomos,¹¹⁴⁾ están también dentro del ámbito en el que se pueden suponer la existencia de dichos puentes, aunque naturalmente de menor fuerza que los anteriores. Tullberg y Vanneberg al realizar una síntesis de Fourier tridimensional con sus resultados cristalográficos han encontrado precisamente en esas direcciones indicios de picos atribuibles a átomos de hidrógeno, aunque es de suponer que la coincidencia no debe ser perfecta debido al valor excesivamente grande que resultaría entonces para el ángulo

H—O—H en cualquiera de los casos⁸⁶⁾¹¹⁴⁾. En este sentido Hamilton y Ibers¹¹⁴⁾ señalan que la linealidad (X—H—X) es más caso de excepción que regla, adecuándose los puentes a la geometría original de la molécula de agua.

Eventualmente, el ángulo H—O—H puede aumentar a 120° a consecuencia de la rehibridación sp^3-sp^2 que puede producirse en ciertas condiciones, todo esto sin perjuicio de que hayan sido observado ángulos mayores todavía, de hasta 160°¹¹⁴⁾

Debido a la posible falta de colinearidad de los átomos de hidrógeno ligados a O(1) u O(2), con respecto a las direcciones representadas en el esquema anterior, las distancias H...X (X = N(2), N(3), para O(2) y X = O(3), N(1), para O(1)) pueden ser mayores que las computables de las separaciones internucleares dadas en el esquema mencionado y de la distancia O—H en el agua libre (0,96 Å) o, mejor, en el agua ligada por puentes de hidrógeno⁸⁶⁾.

Si bien este aumento de la distancia obra, en principio, como indicador de la fuerza de los puentes de hidrógeno, la posición de los átomos de hidrógeno fuera de la línea O—X puede favorecer su interacción con electrones π antiligantes de los átomos terminales de los grupos CN y NO. La elevada densidad electrónica π localizada sobre el grupo NO del anión $(Mn(CN)_5NO)^{3-}$ ¹⁷⁾ facilitaría entonces la formación de ese tipo de unión (O—H— π). Cabe recordar que ese mismo efecto fue analizado anteriormente en los nitroprusiatos de sodio y de bario.

Como prueba de la existencia de la interacción entre el grupo NO y el agua sirve también en este caso, el desplazamiento que experimenta la vibración de estiramiento NO hacia frecuencias menores al pasar de la forma normal del $K_3(Mn(CN)_5NO) \cdot 2H_2O$ a la deuterada y de esta a la forma anhidra. Las correspondientes frecuencias son:

	hidratada	deuterada	anhidra
NO	1741/1733 cm^{-1}	1736/1728 cm^{-1}	1711/1695 cm^{-1}

En el espectro para las vibraciones características del agua, se observan seis bandas en las zonas correspondientes a los estiramientos y a la deformación angular, agrupados de a dos como era de esperar.

Esas diferencias indudablemente se generan debido a la falta de equivalencia de las moléculas de agua en el cristal considerado, justificando así la pluralidad de bandas asignables a las vibraciones de esas moléculas.

En la región de los estiramientos aparecen dos bandas agudas y dos anchas situadas en 3580, 3440, 3380 y 3250 cm^{-1} , que pueden ser asignadas, las dos primeras, a los estiramientos OH involucrados en los puentes de hidrógeno más largos (O(1)---O(3) y O(2)---N(3)) y las dos últimas, a los puentes más cortos (O(1)---N(1) y O(2)---N(2)); comparando con el nitroprusiato de bario surge de inmediato que las bandas agudas corresponden al agua más suelta y las dos anchas al agua más ligada.

En la zona de la deformación angular, se observan, a su vez, sendas bandas que deben corresponder esencialmente a los dos tipos de agua diferenciados por la distinta fuerza con que están retenidas esas moléculas por los puentes de hidrógeno. La banda de frecuencia mayor (1653 cm^{-1}) debe ser asignada, como es lógico, a las moléculas más rígidas y la de menor frecuencia (1636 cm^{-1}) a las más sueltas.

De la consideración de las distancias internucleares en juego, y admitiendo, como se sugirió anteriormente, una mayor interacción por parte de los grupos NO que de los CN con respecto al hidrógeno del agua, resulta factible asignar esas bandas, respectivamente a $\text{H}_2\text{O}(1)$ y $\text{H}_2\text{O}(2)$ referidas a la figura 29.

Consecuentemente habrá que asignar las bandas de 3440 y 3250 cm^{-1} a $\text{H}_2\text{O}(1)$ y las de 3580 y 3380 cm^{-1} a $\text{H}_2\text{O}(2)$.

De la misma forma, las bandas anchas con máximos estimados en 670 y 460 cm^{-1} que se atribuyen a movimientos

libracionales (vibración fuera del plano o torsión) deberían ser asignadas a H_2O (1) y H_2O (2), respectivamente.

En la tabla siguiente se resumen las asignaciones discutidas

Tabla LI

vibración	$H_2O(1)$	$H_2O(2)$
ν_a	3440	3580
ν_s	3250	3380
δ	1653	1636
ζ	ca 670	ca 470

En lo que respecta al doblete que aparece en nuestros espectros en 663 y 668 cm^{-1} y que debe corresponder a la deformación Mn-N-O (E) tiene que estar originado en el desdoblamiento esperado para ese modo tanto por efecto estático como por efecto dinámico.

Deshidratación : Para eliminar las dos moléculas de agua con que cristaliza el pentacianonitrosilmanganato(I) de potasio, se trabajó a presión reducida (10^{-3} - 10^{-4} mmHg) y a 100°C durante una hora.

Aunque esta sustancia no se rehidrata tan rápidamente como el nitroprusiato de sodio anhidro, de todas maneras resultó conveniente manejar la muestra dentro de la caja seca, previamente deshidratada con P_2O_5 .

El proceso de deshidratación produce un cambio notable en la estructura cristalina de esta sustancia, que pasa de monoclinico a ortorrómbico.

El diagrama de polvo del pentacianonitrosilmanganato (I) de potasio anhidro fue realizado cubriendo la muestra con una cinta de polietileno transparente a los rayos X ; en base a este diagrama se determinaron los parámetros correspondientes y se asignaron índices de Miller a cada una de las líneas de reflexión, que se encuentran tabulados en la tabla LII.

Tabla LII

Datos cristalográficos del $K_3(Mn(CN)_5NO)$ anhidro
 Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)
 Angulo barrido (2θ) 10-55°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
0 2 0	6,76	6,76	10
2 0 0	5,165	5,163	3
2 2 0	4,096	4,104	100
0 1 2	4,012	4,002	50
2 1 2 } 0 4 0 }	3,364	3,362	10
3 0 2	3,053	3,068	75
2 2 2	2,926	2,932	45
3 2 2	2,625	2,638	45
2 4 2 } 4 3 2 }	2,0805	2,0906	20
2 3 3	2,0660	2,0655	10
2 2 4	1,8590	1,8699	10

Parámetros a = 10,33[±] 0,02 Å
 b = 13,52[±] 0,01 Å
 c = 8,38[±] 0,01 Å

densidad calculada = 1,68 g/cm³

densidad hallada = 1,66 g/cm³

De acuerdo al valor experimental de la densidad, se halló que el número de fórmulas por celda unidad es cuatro.

Esta sustancia es isomórfica con el pentacianonitrosilicromato (I) de potasio; pertenece al grupo espacial O_h^6 ; y los aniones ocupan en la red, sitios de simetría C_2 .

Espectro de infrarrojo El espectro de infrarrojo de la sustancia anhidra realizado en pastilla de KBr, presenta algunas diferencias importantes con respecto al de la

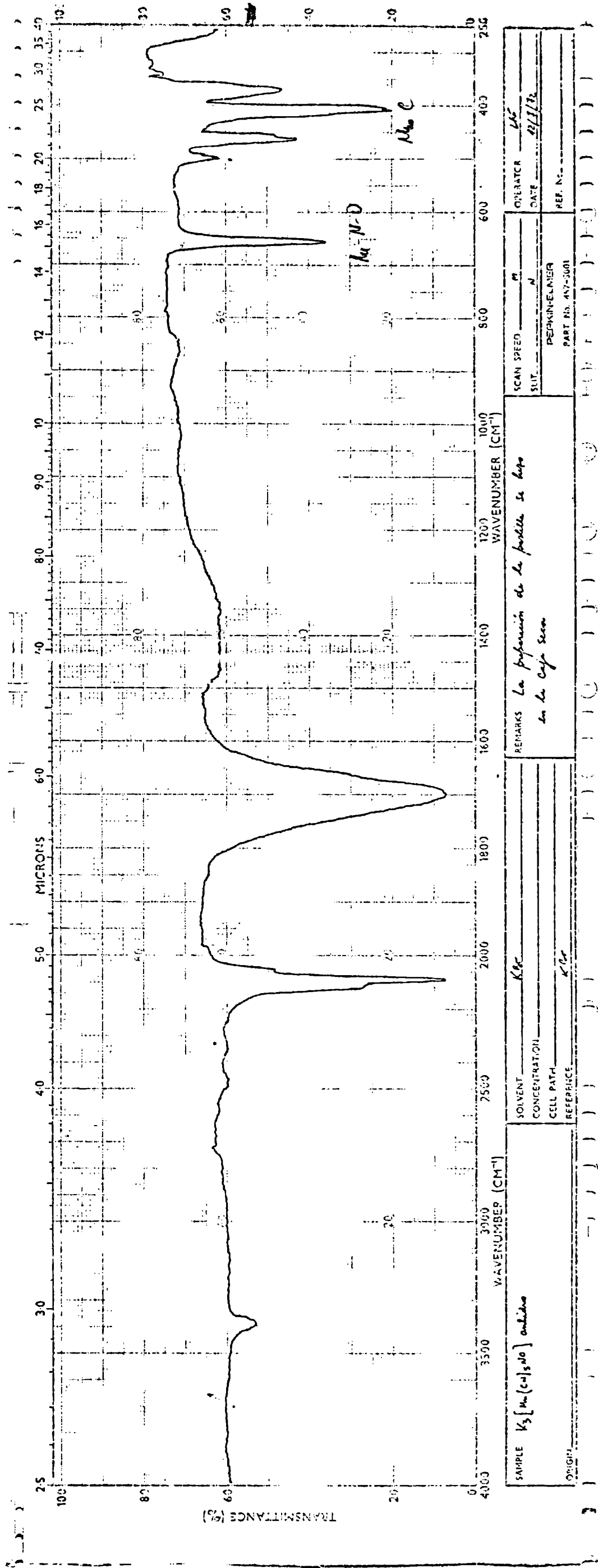
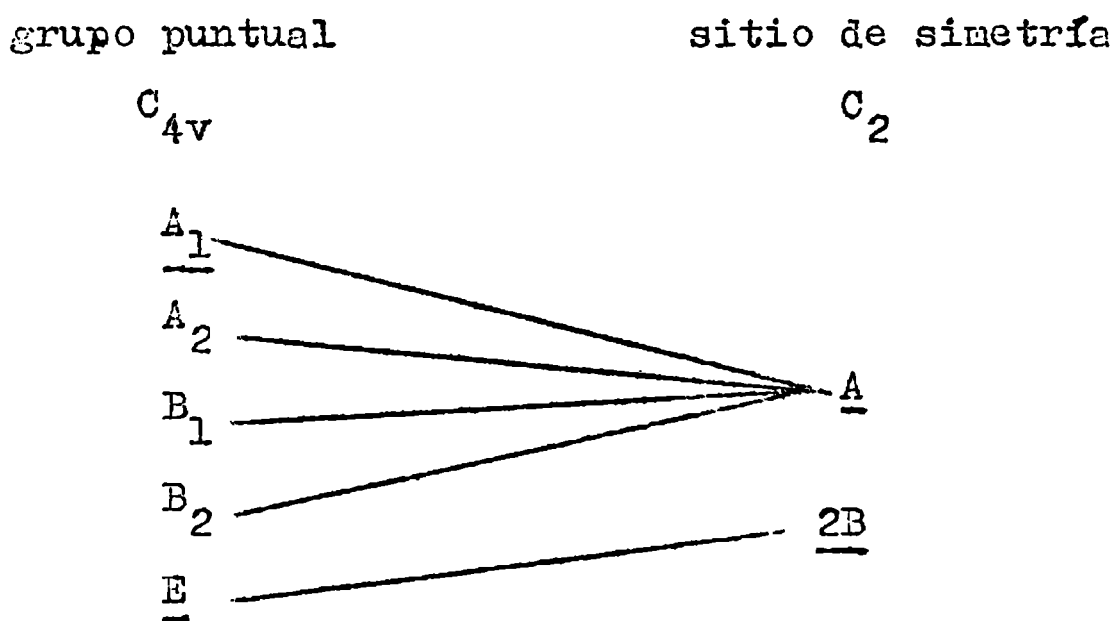


Figura No 30 Espectro de infrarrojo del $K_3(Mn(CN)_5NO)$ anhidro, en pastilla, de KBr, P. Elmer 457.

la especie hidratada, de ellas la más notable es el desplazamiento hacia frecuencias inferiores que experimenta la vibración NO en la especie anhidra; por otra parte este hecho es consistente con el observado para los nitroprusiatos de sodio y de los cationes bivalentes de los nitroprusiatos de transición, tanto del grupo I como del II.

Si aplicamos el método de Halford⁹⁾, es decir, la correlación pertinente entre el grupo puntual C_{4v} del anión y el sitio de simetría que éste ocupa en la red, o sea C_2 , cabe esperar la presencia de cuatro bandas para la vibración CN, de las cuales sólo se observan tres, aunque dos de ellas se manifiestan simplemente como inflexiones

Diagrama de correlación N° 8



Con respecto a la vibración de estiramiento NO, (especie de simetría A_1), se observa una única banda, ancha e intensa, lo que está de acuerdo con lo postulado a través del diagrama de correlación precedente.

Todas las bandas presentes en el espectro de infrarrojo se detallan en la tabla LIII.

Tabla LIII

Frecuencias de vibración del $K_3(\text{In}(\text{CN})_5\text{NO})$ anhidro

$2\nu_{\text{NO}}$	ν_{CN}	ν_{NO}	δ_{MNO}	ν_{MN}	ν_{MC} δ_{MCN}
3390d	2125i	1700mf	655n	490d	455n, 450i
	2092f, 2060i				405f, 362n, 310d

Pentacianonitrosilmanganatos (I) cúbicos

En la tabla LIV se detallan algunas de las principales propiedades de los pentacianonitrosilmanganatos(I).

Tabla LIV

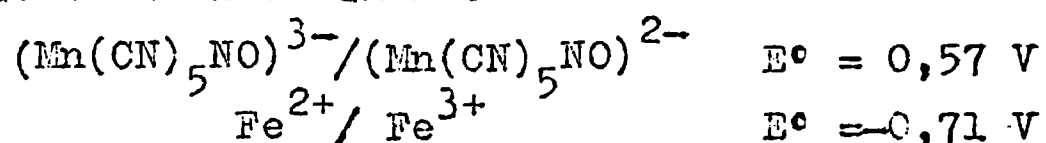
sustancia y color	Análisis Químico		densidad	
	%calc.	% hallado	calc.	exp.
FeMnpr. $4H_2O$ verde	%Mn=16,01 %Fe=16,29 %H ₂ O=21,00	%Mn=15,40 %Fe=15,65 %H ₂ O=21,24	2,12	2,11
CrMnpr. $4H_2O$ gris	%Mn=15,90 %Cr=15,34 %H ₂ O=21,24	%Mn=15,68 %Cr=15,83 %H ₂ O=21,05	2,06	2,08
Fe ₃ Mnpr ₂ . $8H_2O$ gris	%Mn=14,80 %Fe=22,60 %H ₂ O=19,40	%Mn=14,25 %Fe=23,10 %H ₂ O=19,24	2,20	2,17
Co ₃ Mnpr ₂ . $10H_2O$ castaño	%Mn=13,98 %Co=22,47 %H ₂ O=22,31	%Mn=13,46 %Co=22,30 %H ₂ O=22,60	2,37	2,30
Ni ₃ Mnpr ₂ . $8H_2O$ lila	%Mn=14,62 %Ni=22,30 %H ₂ O=19,20	%Mn=14,25 %Ni=22,45 %H ₂ O=19,05	2,32	2,30
Cu ₃ Mnpr ₂ . $8H_2O$ violeta	%Mn=14,39 %Cu=24,95 %H ₂ O=18,84	%Mn=13,80 %Cu=24,70 %H ₂ O=18,32	2,38	2,35
Zn ₃ Mnpr ₂ . $4H_2O$	%Mn+Zn=43,80 %H ₂ O=10,52	%Mn+Zn=43,80 %H ₂ O=9,91	2,13	2,15

NOTA Mnpr = pentacianonitrosilmanganato

El pentacianonitrosilmanganato (I) de hierro(III) de color verde oscuro fue preparado, como todos los demás, por precipitación directa a partir de una solución acuosa de pentacianonitrosilmanganato (I) de potasio a la que se agregó en cantidad estequiométrica una solución de nitrato de hierro (III).

Sin embargo también se obtuvo una sustancia de características similares, al adicionar en cantidad equivalente una solución recién preparada de sulfato de hierro (II) sobre una solución de pentacianonitrosilmanganato (II) de potasio, previamente enfriada a 0°C. Los diagramas de polvo, así como también los espectros de reflectancia y de infrarrojo de ambos preparados son idénticos, lo que indica que esos compuestos, obtenidos por diferentes métodos, son una misma sustancia.

Se puede explicar el fenómeno de óxido-reducción operado en la segunda preparación en base a los potenciales normales de electrodo, los que para los sistemas que interesan toman los valores⁶¹⁾



Resulta evidente entonces que el ión hierro (II) debe reducir al ión $(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$, por lo tanto el compuesto verde descrito es el $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CN})_5\text{NO})$, lo cual es corroborado por la posición de la banda de absorción del NO en el espectro de infrarrojo, pues $\nu_{\text{NO}} = 1797 \text{ cm}^{-1}$, que se corresponde con el valor esperado para los pentacianonitrosilmanganatos (I) que es de $1790 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, y se contrapone en cambio con el obtenido para los pentacianonitrosilmanganatos (II) que es de $1885 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

Estructuras cristalinas: Mediante el diagrama de polvo de difracción con rayos X se determinó la estructura cristalina de estos compuestos y se asignaron índices de Miller a cada una de las reflexiones.

Así se pudo comprobar que todas estas sustancias pertenecen al sistema cúbico, de ellas las sales de Fe(III)

y de Cr(III) de fórmula tipo CA, presentan una estructura similar a la de los nitroprusiatos cúbicos ya mencionados, es decir una red cristalina del tipo del NaCl.

En cambio, los otros cinco pentacianonitrosil-manganatos (I) adoptan el mismo tipo de red que la asignada para el $\text{Ca}_3(\text{Al}(\text{OH})_6)_2$ ⁵⁸⁾ y por lo tanto son isomorfos con los correspondientes hexacianomanganatos y hexacianoferratos (III)⁵⁹⁾⁶⁰⁾. Teniendo en cuenta que ellos responden a una fórmula tipo C_3A_2 , para mantener la electroneutralidad, los cationes además de llenar todos los huecos octaédricos también deben ocupar necesariamente la cuarta parte de los huecos tetraédricos de la red (sitios de simetría T_d) tal cual fue demostrado por Weiser y col.⁶⁰⁾

Cabe hacer notar que el número de moléculas de agua por celda unidad es el mismo para $\text{M}_3(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ donde $\text{M} = \text{Fe}(\text{III}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ o $\text{Cu}(\text{II})$ que para $\text{M}(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ donde $\text{M} = \text{Fe}(\text{III})$ o $\text{Cr}(\text{III})$ es decir, un promedio de dos moléculas de agua por intersticio o cubo elemental.

En este caso, los valores experimentales de las densidades descartan la estructura propuesta por Ludi⁶³⁾.

Los parámetros obtenidos, así como los índices de Miller asignados a cada una de las líneas de reflexión y sus intensidades se enumeran en las tablas LV al LXI.

Tabla LV

Datos cristalográficos para el $\text{Fe}(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo de barrido (2θ) 10-50°

h k l	d obs.	d calc.	I/I _c
2 0 0	5,120	5,120	100
2 2 0	3,630	3,630	33
4 0 0	2,565	2,564	33
4 2 0	2,295	2,299	16
4 2 2	2,085	2,098	4
4 4 0	1,8100	1,8150	2

6 0 0 } 4 4 2 }	1,6900	1,7080	4
6 2 0	1,6150	1,6200	4

Parámetro $a = 10,24 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Tabla LVI

Datos cristalográficos para el $\text{Cr}(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) $10-50^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,140	5,145	100
2 2 0	3,642	3,638	45
4 0 0	2,572	2,570	35
4 2 0	2,300	2,300	20
4 2 2	2,096	2,100	7
4 4 0	1,8075	1,8180	4
6 0 0 } 4 4 2 }	1,6995	1,7140	5
6 2 0	1,6056	1,6122	4

Parámetro $a = 10,29 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Tabla LVII

Datos cristalográficos para el $\text{Fe}_3(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) $10-45^\circ$

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,190	5,190	100
2 2 0	3,665	3,670	41
2 2 2	3,000	2,996	4
4 0 0	2,595	2,595	37
4 2 0	2,321	2,321	18
4 2 2	2,120	2,118	5
4 4 0	1,8315	1,8384	7
6 2 0	1,6321	1,6412	5

Parámetro $a = 10,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Tabla LVIII

Datos cristalográficos para el $\text{Co}_3(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-50°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,157 ✓	5,160	100
2 2 0	3,647 ✓	3,649	58
2 2 2	2,980 ✓	2,970	8
4 0 0	2,585 ✓	2,580	50
4 2 0	2,308 ✓	2,307	20
4 2 2	2,108 ✓	2,106	8
4 4 0	1,8242 ✓	1,8258	12
6 0 0 } 4 2 2 }	1,7169 ✓	1,7200	6
6 2 0	1,6281 ✓	1,6333	6

Parámetro: $a = 10,32^{\pm} 0,02 \text{ \AA}$

Tabla LIX

Datos cristalográficos para el $\text{Ni}_3(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-50°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,115	5,120	100
2 2 0	3,625	3,621	55
4 0 0	2,565	2,560	40
4 2 0	2,290	2,289	12
4 2 2	2,088	2,089	8
4 4 0	1,8032	1,8100	8
6 0 0 } 4 4 2 }	1,6888	1,7007	6
6 2 0	1,6098	1,6191	4

Parámetro: $a = 10,24^{\pm} 0,02 \text{ \AA}$

Tabla LX

Datos cristalográficos para el $\text{Cu}_3(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-60°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,105	5,110	100
2 2 0	3,615	3,613	40
2 2 2	-	-	-
4 0 0	2,548	2,555	40
4 2 0	2,283	2,285	12
4 2 2	2,086	2,085	5
4 4 0	1,8025	1,8066	8
6 0 0 } 4 4 2 }	1,6988	1,7033	8
6 2 0	1,6104	1,6159	6

Parámetro $a = 10,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Tabla LXI

Datos cristalográficos para el $\text{Zn}_3(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-60°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,135	5,140	100
2 2 0	3,642	3,630	50
2 2 2	-	-	-
4 0 0	2,565	2,568	25
4 2 0	2,296	2,298	12
4 2 2	2,102	2,098	4
4 4 0	1,8085	1,8140	10
6 0 0 } 4 4 2 }	1,7043	1,7105	10
6 2 0	1,6135	1,6242	8

Parámetro $a = 10,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Todas estas sustancias pertenecen al grupo espacial N° 225 O_h^5 .

Para los pentacianonitrosilmanganatos (I) de cromo y de hierro (III) el número de fórmulas por celda unidad es cuatro, mientras que para los restantes es dos.

Espectros de infrarrojo : Las frecuencias medidas en los espectros de infrarrojo de los pentacianonitrosilmanganatos (I) cúbicos son detallados en la tabla LXII, en la que se incluyen también las asignaciones realizadas en base a la información disponible para el $K_3(Mn(CN)_5NO) \cdot 2H_2O$ que fue discutida en páginas anteriores.

Tabla LXII

Frecuencias de vibración características de los pentacianonitrosilmanganatos (I) cúbicos hidratados

	Fe(II)	Co	Ni	Cu	Zn	Fe(III)	Cr
✓ OH	3660n 3392an	3615n 3390an	3610n 3400an	3610n 3400an	3620n ✓ 3440an	3630n 3380an ✓	3625n 3380an
✓ CN	2152i 2122f	2160i 2128f	2168i ✓ 2138f 2116	2167i 2146f	2180i 2138f	2164i ✓ 2114f ✓	2162d 2117f
✓ NO	1775f	1778f	1778f ✓	1795f	1800f	1797f ✓	1792f
δ H ₂ O	1610n	1608n	1605n ✓	1605n	1607n	1600n ✓	1597n
δ M-NO	668i	668d ✓	668d ✓	662d	668d	668d ✓	666d
✓ MN	662n	662d	661d	-	662d	660d ✓	659d
✓ MC	452n	452n ✓	452n ✓	518d	515d ✓	525d ✓	470n
δ MCN	339nd	339nd ✓		466n	478i ✓ 470i 459n 338d ✓	468n ✓ 340nd ✓	342d
ζ H ₂ O							
Re	620an	625an	625an	630an	630an	600an	600an
Ra	470an	470an	475an ✓	480an	490an	470an	465an

Comparando la tabla LXII con la tabla XXIV se puede advertir que existe gran semejanza entre los espectros de infrarrojo de estos pentacianonitrosilmanganatos(I)

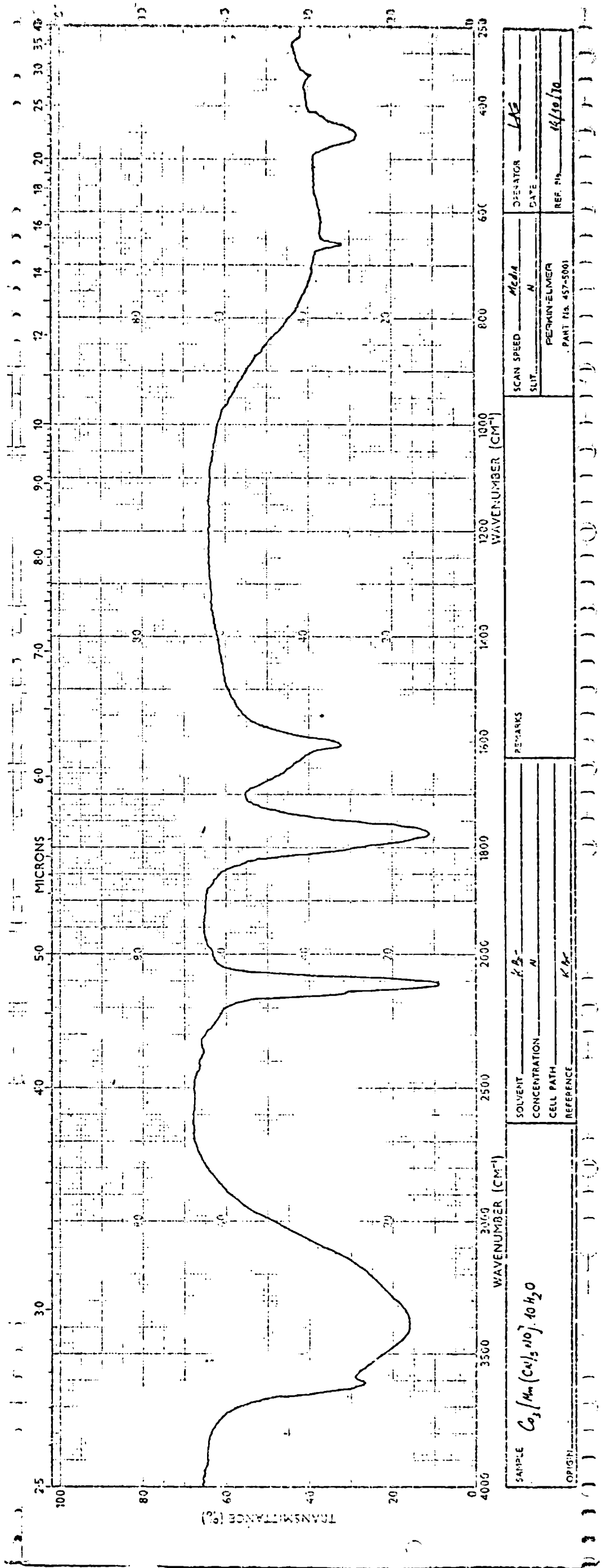


Figura. No 31 Espectro de infrarrojo del Co₃(Mn(CN)₅NO₂·10H₂O, en pastilla de KBr, P.Elmer 457.

cúbicos con los de los correspondientes nitroprusiatos del grupo I.

En todos los casos la vibración de estiramiento CN se presenta como una banda muy intensa asignada al modo E, que contiene una inflexión en su flanco izquierdo asignable al modo A_1 axial.

Precisamente, al igual que para los pentaciano-nitrosilferratos cúbicos se observa en estos compuestos que las vibraciones de los estiramientos CN se encuentran desplazadas notablemente hacia frecuencias mayores que las de la correspondiente sal de potasio; ello también puede ser atribuido a la formación de puentes Mn-CN-M'.

Con respecto a las vibraciones características del agua en estos compuestos, suponiendo que por lo menos una parte de ella se encuentra coordinada a los cationes bivalentes y que también se halla unida a los aniones por puentes de hidrógeno a través de los electrones π_{CN} y π_{NO} se deberán esperar entre los límites indicados en cada caso las siguientes bandas de absorción.

$\nu_{OH_{as.}}$, $\nu_{OH_{sim.}}$	3500-3000 cm^{-1}
δ_{H_2O}	aprox. 1600 cm^{-1}
δ_{M-OH}	600- 1100 cm^{-1}
$\nu_c (R_c)$	900- 600 cm^{-1}
$\nu_c (R_c)$	650- 500 cm^{-1}
ν_{H-O}	500- 350 cm^{-1}

Se puede advertir en la tabla LXII que en los espectros de estos pentacianonitrosilmanganatos(I) de transición, se observan todas las bandas esperadas, excepto las vibraciones de deformación M-OH y las de estiramiento y deformación del poliedro $M-O_n$, característicos del agua coordinada a los cationes, que seguramente no se manifiestan en los espectros por su débil intensidad.

Pentacianonitrosilmanaganato (I) de manganeso (II)

Este compuesto, que sirve como producto intermedio en la preparación de la sal de potasio, fue obtenido agregando una solución 0,1 M de acetato de manganeso sobre una solución concentrada de pentacianonitrosilmanaganato (I) de potasio⁵⁵⁾, el precipitado de color rosa salmón y aspecto flocculento, fue lavado varias veces con solución hidroalcohólica al 50% y posteriormente con etanol 96%.

Análisis Químico de $Mn_3(Mn(CN)_5NO)_2 \cdot 4H_2O$		densidad	
% calculado	% hallado	calc	exp.
%Mn = 41,20	%Mn = 40,45	2,68	2,59
%H ₂ O = 11,40	%H ₂ O = 11,32		

Estructura cristalina: Mediante el diagrama de rayos X, se determinó que esta sustancia pertenece al sistema ortorrómbico. Sus parámetros, los índices de Miller de cada una de las líneas de reflexión, así como también sus correspondientes intensidades se detallan en la tabla LXIII.

Tabla LXIII

Datos cristalográficos para el $Mn_3(Mn(CN)_5NO)_2 \cdot 4H_2O$
 Radiación usada K alfa, del Cu (filtro: Ni)
 Angulo barrido (2θ) 10-45°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
1 1 1	5,350	5,350	10
0 2 0	5,110	5,100	80
2 0 0	4,930	4,920	60
0 0 2	4,125	4,115	80
1 2 1	3,970	3,970	4
2 0 1	3,755	3,750	60
2 2 0	3,532	3,542	5
0 2 2	3,178	3,180	8
2 0 2	3,130	3,140	10
1 2 2	2,990	2,990	10

2 2 2	2,655	2,660	100
0 4 0	2,555	2,550	5
4 0 0	2,468	2,460	25
1 2 3	2,327	2,330	15
2 3 2	2,248	2,237	10
0 0 4	2,062	2,050	4
2 0 4	1,8720	1,8780	10
4 2 2	1,8095	1,8109	10
2 2 4	1,7590	1,7630	8
2 4 2	1,6656	1,6696	10

Parámetros $a = 9,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $b = 10,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $c = 8,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$

De acuerdo al valor experimental de la densidad se deduce que el número de moléculas por celda unidad es cuatro.

Existen dos alternativas para la elección del grupo espacial que satisfacen las condiciones de extinción propuestas en la Tabla Internacional de cristalografía⁵⁾, ellos son C_{2v}^5 ó C_{2v}^9 .

Espectro de infrarrojo: El espectro de infrarrojo de esta sustancia presenta algunos desdoblamientos adicionales que no se advertían en los pentacianonitrosilmanганatos(I) cúbicos.

En especial, se observan dos picos agudos e intensos que se originan en el estiramiento NO, este desdoblamiento adicional puede justificarse en base al diagrama de correlación N°9 que relaciona el grupo puntual C_{4v} con el grupo factor correspondiente, o sea C_{2v} , para el anión situado en posiciones de simetría C_s .

Figura No 32 Espectro de infrarrojo del $Mn_3(Mn(CN)_5NO)_2 \cdot 4H_2O$, en pastilla de KBr, Perkin Elmer 457.

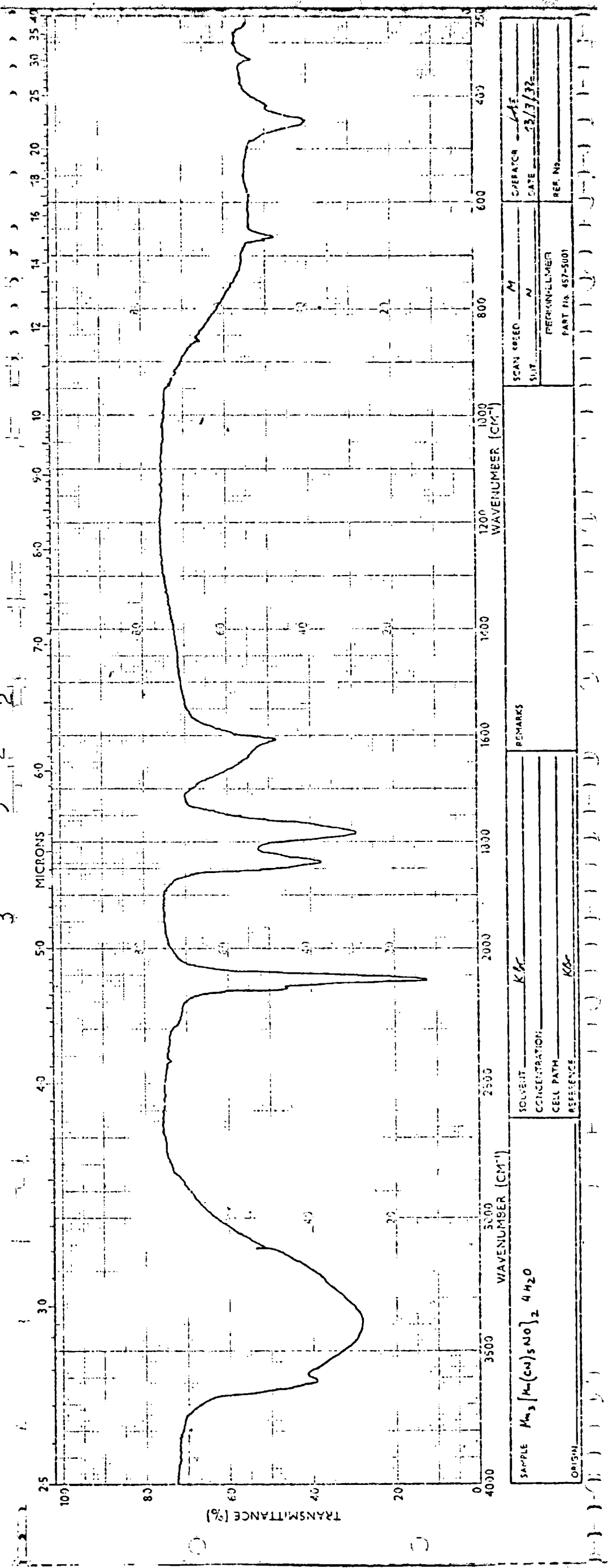
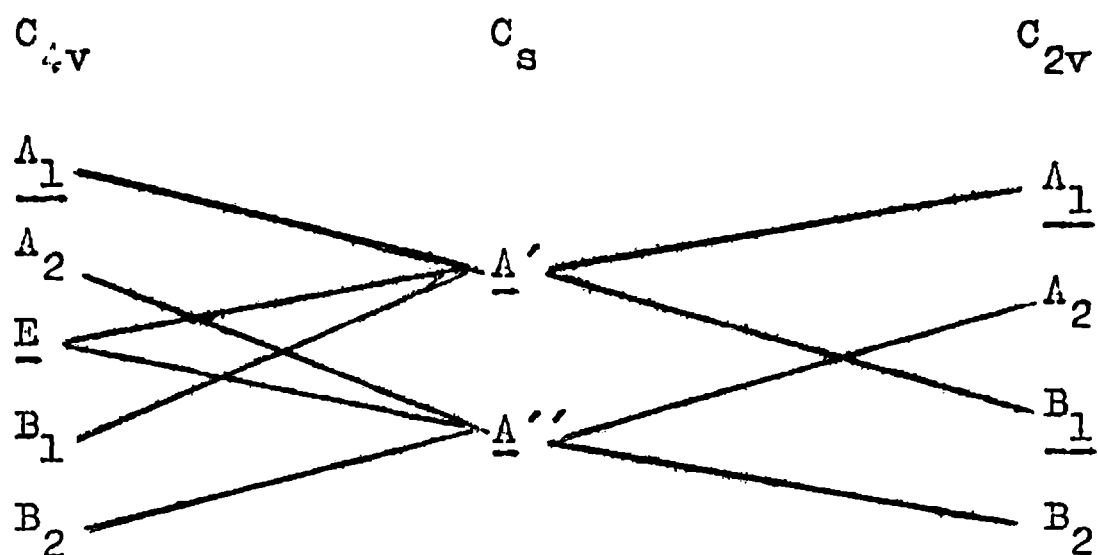


Diagrama de correlación N°9



El análisis por grupo factor no permite, en este caso, diferenciar el grupo espacial de la sustancia, tanto para el C_{2v}^5 como para el C_{2v}^9 los diagramas de correlación son idénticos y por lo tanto no se puede establecer ninguna alternativa variable en el espectro de infrarrojo.

En base al diagrama de correlación se prevén ocho bandas para la vibración de estiramiento CN (considerando, por supuesto, la activación de B_1) y como ya ha sido mencionado anteriormente dos para el estiramiento NO.

Experimentalmente sólo se manifiestan cuatro de las bandas asignadas al estiramiento CN, con semiancho bastante grande, lo que sugiere la existencia de efectos de acoplamiento entre los aniones vecinos; como ya se mencionó anteriormente, estos efectos de interacción se manifiestan con menor plenitud para el grupo CN que para el NO.

Las frecuencias de vibración que aparecen en el $Mn_3(Mn(CN)_5NO)_2 \cdot 4H_2O$ se detallan a continuación:

	ν_{OH}	ν_{CN}	ν_{NO}	δ_{H_2O}	δ_{M-NO}
$Mn_3Mnpr \cdot 4H_2O$	3583m	2165i	1838f	1616m	668i
	ca3420m, an	2152n	1785f		
		2118f			
		2090i			

✓ M-N	∫ M-CN ✓ M-C	∫ H ₂ O
662c	447m	ca 600an
	412c	ca 450an
	332c	

Espectros de Reflectancia Como sucede con los correspondientes nitroprusiados, se ha observado que durante la deshidratación en las condiciones ya expuestas, las sales de cobalto y níquel del anión pentacianonitrosilmanganato (I) cambian su color, en este caso de castaño a verde-azulado y de lila a castaño, respectivamente.

El espectro electrónico del $\text{Co}_3(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ fue realizado también con la técnica de reflectancia, en la región comprendida entre 350 y 700 nm. Se observa una banda de absorción ancha aunque no muy intensa que si bien hace pico en 470 nm puede contener componentes a frecuencias más altas, por ejemplo en 500 nm, esta(s) banda(s) debe(n) ser asignada(s) a la transición ${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ de los dos tipos de iones Co^{2+} presentes en la red (en nudos e intersticios) coordinados octaédricamente, además se encuentran dos bandas en 545 y 405 nm que según las asignaciones realizadas por Manoharan y Gray¹⁷⁾ corresponderían a las transiciones ${}^1\text{A}_1 \longrightarrow \text{E}$ ($2b_2 \longrightarrow 7e$) y ${}^1\text{A}_1 \longrightarrow {}^1\text{A}_1$ ($6e \longrightarrow 7e$) características del anión pentacianonitrosilmanganato (I).

En cambio el espectro electrónico del $\text{Co}_3(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})_2$ anhidro, además de las dos bandas propias del anión ya citadas, presenta también una banda de absorción, ancha e intensa en 590 nm que debe ser atribuida, por un lado, a la transición ${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ del ión Co^{2+} ubicado en los nudos de la red y coordinado octaédricamente a ligandos que han sufrido el efecto de la deshidratación como se discutiera en el caso del nitroprusiato de cobalto.

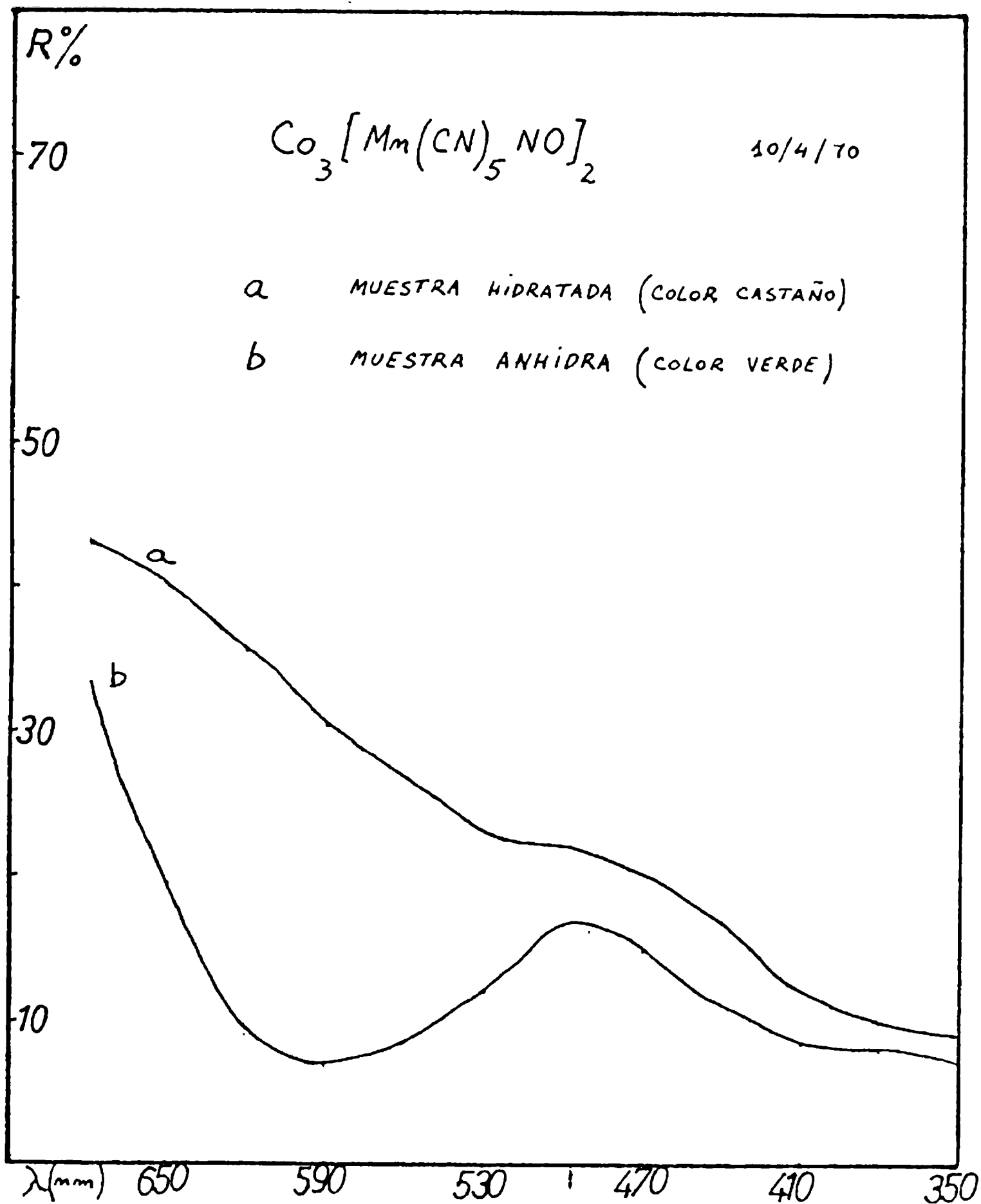


Figura N° 33 Espectro de Reflectancia del $\text{Co}_3(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})_2$

Por otra parte, también debe contribuir a esa banda la transición correspondiente en el Co(II) intersticial, despojado del agua de coordinación por la deshidratación, y ligado en alguna forma a grupos CN y NO, por intermedio de electrones pi, en un modo de coordinación tetraédrica¹¹⁰); la transición sería ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1(P)$ en el caso tetraédrico regular.

CAPITULO IV

PENTACIANONITROSILMANGANATOS (II)

Propiedades generales:

La sal de potasio del anión pentacianonitrosilmanganato (II) fue obtenida por oxidación del pentacianonitrosilmanganato (I) con ácido nítrico 6M, aunque eventualmente el ácido nítrico puede ser reemplazado por cualquier oxidante energético³⁷⁾.

Este compuesto es muy soluble en agua y bastante soluble en etanol 96%; en solución acuosa sólo es estable cuando se la enfría a 0°C, pues de otra manera se descompone rápidamente formándose un precipitado pardo-negruzco de MnO_2 .

Los reductores enérgicos comunes Zn-Hg, SnCl₂, SO₂ etc. reducen al anión $(Mn(CN)_5NO)^{2-}$ a $(Mn(CN)_5NO)^{3-}$.

Prueba de la reactividad (poder oxidante) del $(Mn(CN)_5NO)^{2-}$ es su comportamiento frente al KBr pues los intentos de preparación de pastillas de KBr con sus sales para obtener los espectros de infrarrojo fracasaron debido a la reacción rápida entre la matriz y el anión con producción de bromo. Por tal razón, los espectros de infrarrojo deben ser realizados con la técnica de empastado y tomando las precauciones descritas en la parte general. En los espectros hechos con las pastas en aceites estaba siempre presente una banda débil ubicada en $1780 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ que debe ser atribuida al ataque de la muestra sobre los discos de NaCl ó KBr. Ello se debe muy posiblemente al estiramiento NO del anión pentacianonitrosilmanganato (I) (comparar con figura 27 y tabla LXII) que se produce por reacción del $(Mn(CN)_5NO)^{2-}$ con el material superficial de las ventanas.

Otra prueba del poder oxidante del anión en cuestión, es la ya mencionada reacción frente a las sales

ferrosas que conduce a la formación de un precipitado verde oscuro de $(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CN})_5\text{NO}))$; cabe consignar que reacciones similares se producen cuando soluciones de pentacianonitrosilmanganato (II) reaccionan con soluciones de sales cromoas ($\text{Cr}(\text{II})$) y de sales cuprosas ($\text{Cu}(\text{I})$), dando lugar entonces a precipitados de colores grisáceo y violáceo que hemos identificado como $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CN})_5\text{NO})$ y $\text{Cu}_3^{\text{II}}(\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CN})_5\text{NO})_2$ respectivamente.

Pentacianonitrosilmanganatos (II) cúbicos

Pentacianonitrosilmanganatos (II) de cobalto, níquel y cobre.

En la tabla LXIV se detallan algunas propiedades físicas y los resultados de los análisis químicos de las sustancias citadas.

Tabla LXIV

Resultados analíticos y propiedades físicas de los pentacianonitrosilmanganatos(II) cúbicos.

sustancia y color	Análisis Químicos		densidad	
	%calc.	%hallado	calc.	exp.
CoMnpr. $2\text{H}_2\text{O}$ pardo-rojizo	%Mn= 17,95	%Mn= 18,15	1,83	1,79
	%Co= 19,02	%Co= 19,75		
	%H ₂ O= 11,61	%H ₂ O= 10,96		
NiMnpr. $4\text{H}_2\text{O}$ amarillo	%Mn= 15,90	%Mn= 16,61	2,07	2,05
	%Ni= 17,00	%Ni= 18,25		
	%H ₂ O= 20,83	%H ₂ O= 19,95		
CuMnpr. H_2O celestino-verdoso	%Cu= 21,40	%Cu= 21,50	1,81	1,82
	%Mn= 18,52	%Mn= 19,10		
	%H ₂ O= 6,07	%H ₂ O= 5,98		

Estructuras cristalinas: Se determinó la estructura cristalina de estos tres compuestos, los cuales pertenecen al sistema cúbico y son isotípicos con los correspondientes

nitroprusiatis; los datos obtenidos son detallados en las siguientes tablas LXV/LXVII

Tabla LXV

Datos cristalográficos para el $\text{Co}(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)
 Angulo barrido (2θ) 10-60°

h k l	d obs	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,190	5,185	100
2 2 0	3,670	3,674	33
4 0 0	2,592	2,592	33
4 2 0	2,319	2,319	20
4 2 2	2,114	2,116	10
4 4 0	1,8308	1,8311	8
6 0 0 } 4 4 2 }	1,7357	1,7283	5
6 2 0	1,6358	1,6396	8
Parámetro $a = 10,37 \pm 0,02$			

Tabla LXVI

Datos cristalográficos para el $\text{Ni}(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)
 Angulo barrido (2θ) 10-60°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,180	5,170	100
2 2 0	3,665	3,661	40
2 2 2	2,987	2,990	4
4 0 0	2,589	2,590	40
4 2 0	2,315	2,317	30
4 2 2	2,116	2,116	4
4 4 0	1,8304	1,8300	10
6 0 0 } 4 4 2 }	1,7230	1,7250	10
6 2 0	1,6390	1,6380	5
Parámetro: $a = 10,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$			

Tabla LXVII

Datos cristalográficos para el $\text{Cu}(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)
 Angulo barrido (2θ) $10-60^\circ$

h k l	d obs,	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,148	5,145	100
2 2 0	3,640	3,638	20
4 0 0	2,572	2,573	33
4 2 0	2,302	2,300	15
4 2 2	2,103	2,100	5
4 4 0	1,8182	1,8190	8
6 0 0 } 4 4 2 }	1,7176	1,7150	6
6 2 0	1,6234	1,6270	6

Parámetro $a = 10,29 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Pentacianonitrosilmanganato (II) de zinc : Contrariamente a lo esperado, el diagrama de polvo de este compuesto presenta marcadas diferencias con el de los restantes pentacianonitrosilmanganatos (II) de cationes bivalentes de transición.

Como no se pudo determinar el sistema cristallino ni asignar los parámetros correspondientes, sólo se mencionarán en la Tabla LXVIII las distancias interplanares de cada una de las líneas de reflexión y sus respectivas intensidades.

Tabla LXVIII

Diagrama de polvo del $\text{Zn}(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 Radiación usada K alfa del Cu (Filtro :Ni)
 Angulo barrido (2θ) $10-50^\circ$

d obs.	I/I ₀	d obs.	I/I ₀	d obs.	I/I ₀
5,402	10	4,172	40	2,813	10
5,082	100	3,712	35	2,487	50
4,790	15	3,410	35	2,339	5

4,595 60' 3,064 10 2,208 5

Espectro de infrarrojo: Los espectros de infrarrojo de estos compuestos presentan dos bandas correspondientes al estiramiento CN, la más intensa de las cuales, que se halla en $2190 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, la hemos asociado al modo doblemente degenerado E; en su flanco izquierdo se encuentra otra banda mucho más débil, que para la sal de cobalto en particular, se manifiesta apenas como una inflexión, cuya frecuencia es en todos los casos de $2130 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ y que por semejanza estructural con los nitroprusiatos cúbicos debe corresponder al modo de estiramiento A_1 axial.

Todos estos pentacianonitrosilmanganatos (II) presentan una banda ancha e intensa asignada al modo A_1 del estiramiento NO, cuya frecuencia es de $1885 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

Si se comparan los valores de ν_{CN} y ν_{NO} con los presentados por Cotton y col.³⁷⁾ para la sal de potasio $\nu_{\text{CN}} = 2135 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{NO}} = 1885 \text{ cm}^{-1}$, se puede advertir que la vibración de estiramiento CN aumenta notablemente su frecuencia cuando se sustituye al catión potasio por cualquier catión bivalente derivado de algún metal de transición, lo que indica que también en estos casos deben existir en sus estructuras cristalinas puentes del tipo Mn-CN-M. Por el contrario, como sucede en los nitroprusiatos, el citado reemplazo no origina ningún cambio sustancial en la frecuencia del estiramiento NO.

Con respecto a las vibraciones características del agua, ellas presentan una marcada analogía con las de los nitroprusiatos cúbicos del llamado grupo I, por lo tanto puede aplicarse el tratamiento realizado anteriormente, aunque cabe acotar que la vibración de estiramiento OH de frecuencia más alta no aparece en estos compuestos, tan nitidamente definida como en aquellos.

Los valores de las frecuencias asignadas en los espectros de infrarrojo de estos compuestos se des-

criben en la tabla LXIX , no figuran en ella las vibraciones de la zona de baja frecuencia (debajo de 600 cm^{-1}) pues por las razones ya señaladas los espectros fueron realizados con Nujol usando como soporte discos de NaCl.

Tabla LXIX

Frecuencias de vibración de los pentacianonitrosilmanaganatos (II) de cobalto, níquel, cobre y zinc.

	$\nu_{\text{H O}}$	ν_{CN}	ν_{NO}	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$
CoMnpr. $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3600m,ag. 3330m,an	2170f 2130i	1880mf	1600m
NiMnpr. $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3640d,ag 3380m,an	2180f 2120d	1875mf	1600m
CuMnpr. $\cdot \text{H}_2\text{O}$	3640m,ag 3380m,an	2190f 2125d	1895mf	1602m
ZnMnpr. $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3620m,ag 3350m,an	2195f 2145d	1880mf	1595m

Sobre el espectro de infrarrojo de la sal de zinc, existe un trabajo previo realizado por Cotton y col.³⁷⁾, quienes ubicaron las vibraciones de estiramiento CN en 2195 y 2150 cm^{-1} respectivamente y la del enlace NO en 1885 cm^{-1} , valores que coinciden aceptablemente con los obtenidos en este trabajo.

Debido a la facilidad con que se descomponen todas las sales de este anión, no fue posible registrar los espectros de reflectancia.

CAPITULO V

PENTACIANONITROSILCROMATOS (I)

Preparación y propiedades generales

La sal de potasio del anión pentacianonitrosilcromato (I) fue obtenida por primera vez por Griffith y Col.⁶⁵⁾ por reducción de una solución alcalina de cromato (VI) de potasio con hidroxilamina, trabajando en exceso de cianuro.

El anión es estable en soluciones medianamente alcalinas o neutras, pero cuando la solución es debilmente ácida se sustituyen los grupos cianuro por moléculas de agua en sucesivas etapas, hasta formar $(\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{NO})$ ⁶⁶⁾⁶⁷⁾. En cambio, en soluciones fuertemente ácidas, la sustitución prosigue hasta llegar a $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO})^{\frac{3}{2}}$ como producto final. De cualquier manera, cuando se trata al anión con H_2SO_4 ó HNO_3 concentrados, se produce su descomposición completa e inmediata formándose la especie $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$.

De lo expuesto se deduce que, contrariamente a lo que sucede con los aniones $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ y $(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})^{3-}$, el $(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})^{3-}$ pierde más fácilmente los ligandos CN que el NO, lo que ha sido también corroborado en reacciones fotoquímicas y térmicas de sustitución con cianuro marcado con C^{13} (68).

En lo referente a reacciones de óxido-reducción, este anión se manifiesta como mucho más estable que el anión isoelectrónico $(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$, el que como ya ha sido mencionado, presenta un fuerte carácter oxidante y baja estabilidad térmica. Griffith⁶⁵⁾ consiguió reducir por vía electroquímica una solución cianurada de pentacianonitrosilcromato(I) de potasio y obtuvo una solución de color azul atribuida al compuesto $\text{K}_4(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})$, que contendría cromo en estado de oxidación cero; la solución es debilmente paramagnética y se descompone con mucha facili-

dad; por esta razón aún no han podido ser aisladas sales del anión en cuestión.

La adición de una solución de nitrato de plata a una solución acuosa de pentacianonitrosilcromato (I) produce un precipitado pardo-rojizo, que después de un breve lapso se descompone desprendiendo óxidos de nitrógeno y formando AgCN.

Este anión origina sales solubles con los cationes derivados de los elementos representativos (por ejemplo alcalinos y alcalino-térreos), mientras que con los cationes bivalentes de los elementos de transición y con cationes complejos formados con ligandos de tipo aminado de carga 3+ (por ejemplo $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$, $(\text{Cr}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$, $(\text{Co}(\text{en})_3)^{3+}$, etc.) forman compuestos insolubles pero de aspecto mucho más cristalino que los anteriores. En cambio con algunos cationes trivalentes simples forma soluciones de variados colores, por ejemplo frente a sales de Cr(III) forma soluciones de color verde; frente a sales de Fe(III) origina soluciones de color magenta, indudablemente el color de esas soluciones se debe a transferencia de carga electrónica.

Pentacianonitrosilcromato (I) de potasio

El compuesto fue obtenido usando la técnica descrita en la página anterior y se precipitó con etanol 96% y se lo recristalizó varias veces en etanol 50% y en agua. Finalmente se obtuvieron cristales de color verde-amarillento, que fueron secados al vacío en un desecador sobre KOH. De esta manera el $\text{K}_3(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})$ cristalizó con una molécula de agua.

Los resultados analíticos se detallan a continuación

	Análisis Químico		densidad	
	calc.	hallado	calc.	exp.
$\text{K}_3\text{Crpr}\cdot\text{H}_2\text{O}$	%Cr =14,95	%Cr =14,38	1,94	1,94
	%K =33,79	%K =32,85		
	%H ₂ O = 5,23	%H ₂ O = 5,23		

Estructura cristalina: La estructura cristalina del pentacianonitrosilicromato(I) de potasio ha sido determinada por Vannenberg y Jagner⁷¹⁾ mediante el empleo de técnicas con monocristales, siendo el grupo espacial hallado C_{2v}^6 . En el presente trabajo se ha obtenido el diagrama de polvo de la forma monohidratada, habiéndose podido asignar los índices de Miller correspondientes a cada una de las líneas de reflexión que aparecen en el difractograma, también dentro del sistema ortorrómbico. Los resultados se detallan en la tabla LXX.

Tabla LXX

Datos cristalográficos para el $K_3(Cr(CN)_5NO) \cdot H_2O$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

ángulo barrido (2θ) 10-50

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
0 2 0	6,730	6,720	20
0 0 2	4,230	4,230	5
2 2 0	4,134	4,118	100
0 1 2	4,021	4,018	20
1 2 2	3,371	3,372	10
3 0 1	3,208	3,205	5
2 1 2	3,173	3,176	3
3 1 1	3,099	3,104	30
0 3 2	3,077	3,074	45
2 2 2	2,950	2,950	60
1 1 3	2,656	2,654	33
2 3 2	2,648	2,644	20
4 0 0	2,613	2,606	10
1 3 3	2,308	2,318	5
2 5 1	2,277	2,290	5
0 6 0	2,235	2,232	8
4 0 2	2,199	2,215	8
0 0 4	2,109	2,105	10
4 2 2	2,098	2,096	15

3 4 2	2,080	2,085	20
3 2 2	2,069	2,066	20
2 2 4	1,8689	1,8679	10

Los parámetros obtenidos son:

Vanneberg ⁴²⁾	En este trabajo
a = 13,38	a = 10,42 \pm 0,02 Å
b = 10,37	b = 13,44 \pm 0,02 Å
c = 8,38	c = 8,46 \pm 0,02 Å

Si se admite que Vanneberg y Jagner han manejado realmente la sustancia anhidra, nuestros resultados indican que la presencia de la molécula de agua de cristalización, aunque si puede originar el pequeño aumento de los parámetros obtenidos en nuestro trabajo, con respecto a los publicados por los autores citados, no implica ningún cambio en la estructura cristalina.

La sustancia es isoestructural con la variedad ortorrómbica del hexacianoferrato (III) de potasio, con el hexacianocromato (III) de potasio y con el pentaciano-nitrosilmanganato(I) de potasio (anhidro).

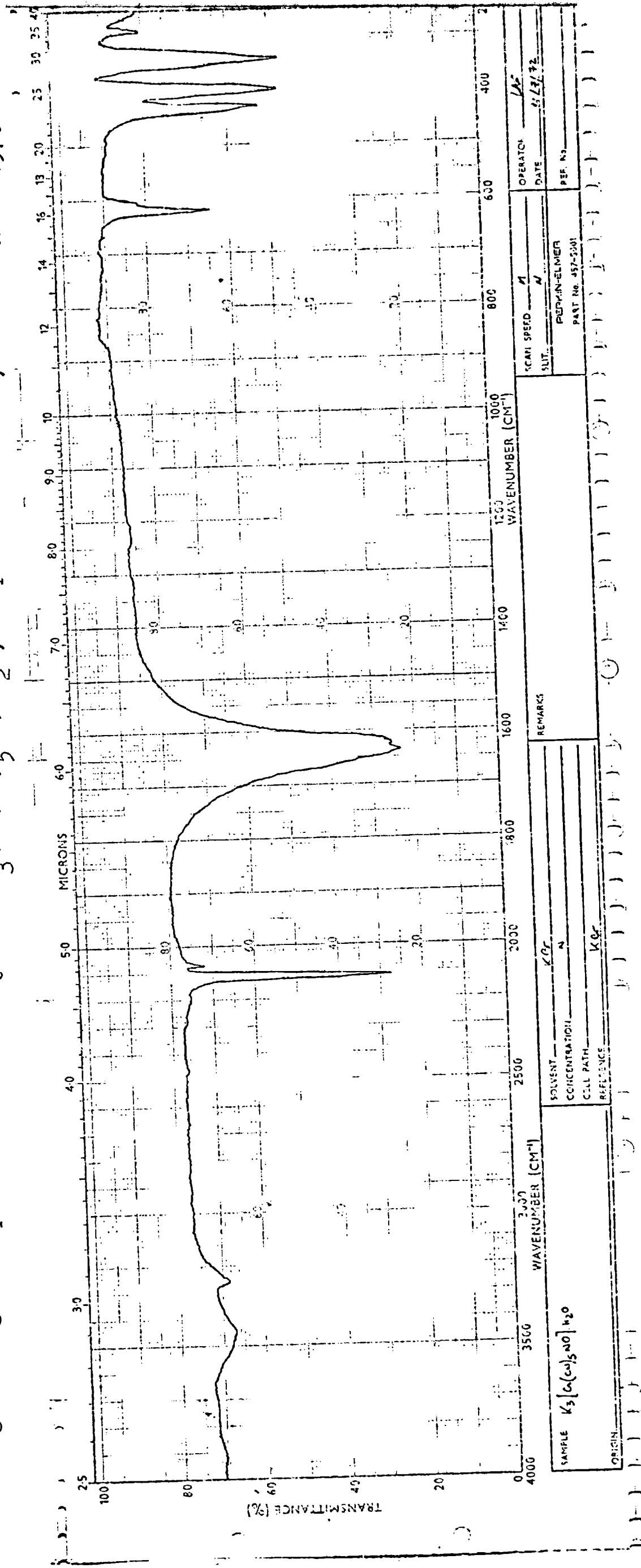
Su grupo espacial es el N°30, C_{2v}^6 y el anión ocupa en la red cristalina sitios de simetría C_2 .

Las líneas de reflexión enumeradas en la tabla III cumplen las condiciones de extinción que proponen las Tablas de Cristalografía⁵⁾ para ese grupo espacial.

Espectro de infrarrojo: El espectro de infrarrojo de este compuesto fue estudiado por Griffith y col.⁶⁵⁾, Jesowski y col.⁷²⁾ y Gans y col.⁷⁰⁾, quienes encontraron una sola banda para la vibración de estiramiento CN, situada en 2120 cm^{-1} y una banda, ancha e intensa para la vibración del estiramiento NO en 1640 cm^{-1} .

Despreciando la posibilidad de interacciones mutuas, como se hizo para el $K_3(Mn(CN)_5NO)$ anhidro, de la correlación planteada entre el grupo puntual C_{4v} y el sitio de simetría C_2 , debiera esperarse la presencia de

Figura No 34 Espectro de infrarrojo del $K_3Cr(CN)_5NO \cdot H_2O$, en pastilla de KBr, Perkin Elmer 457.



SAMPLE $K_3[Cr(CN)_5NO] \cdot H_2O$		SOLVENT <u>KBr</u>		REMARKS	
ORIGIN		CONCENTRATION <u>N</u>			
		CELL PATH <u>KBr</u>			
		REFERENCE			
SCAN SPEED <u>M</u>		OPERATOR <u>LA</u>		DATE <u>5/13/72</u>	
SLOT		PERKIN-ELMER		REF. NO.	
		PART No. 457-2001			

de cuatro bandas para el estiramiento CN; sin embargo el análisis del espectro muestra solo dos, la más intensa de las cuales, asignada al modo E, se halla en 2125 cm^{-1} y la restante en 2077 cm^{-1} .

Para el estiramiento NO, nuestro espectro registra una perfecta coincidencia con los presentados por los autores ya citados (65) (70) (72).

En la zona de baja frecuencia este espectro muestra una notable analogía con el del $\text{K}_3(\text{In}(\text{CN})_5\text{NO})$ anhidro.

Los valores medidos se presentan en la tabla LXI

Tabla LXI

Frecuencias de vibración del $\text{K}_3(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

ν_{OH}	$2\nu_{\text{NO}}$	ν_{CN}	ν_{NO}	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta_{\text{M-NO}}$
ca3480a	3270a	2125f	1640f 1528i	1590i	620n
	ν_{IN}		ν_{NC} $\delta_{\text{M-NN}}$		
	610i		429n, 399n, 344n, 318a		

De acuerdo a los valores presentados se observa que la vibración de estiramiento NO se halla desplazada hacia frecuencias mucho menores que en los restantes pentacianonitrosilmetalatos ya estudiados, en correspondencia con lo esperado de la estructura electrónica que se le asigna al anión en cuestión.

PENTACIANONITROSILCROMATOS (I) CUBICOS

Las muestras, obtenidas por precipitación directa fueron lavadas repetidas veces con agua destilada y finalmente con etanol 96% y luego fueron secadas al vacío en un desecador, sobre ácido sulfúrico concentrado.

Los resultados de los análisis químicos y otras propiedades físicas se señalan en la tabla LXXII.

Tabla LXXII

Resultados analíticos de los pentacianonitrosilcromatos (I)
Cúbicos

sustancia y color	Resultados Analíticos		densidad	
	% calc.	% hallado	calc.	exp
$\text{Fe}_3\text{Crpr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rojizo	%Cr=14,86 %Fe=23,71 %H ₂ O=15,42	%Cr=13,95 %Fe=23,84 %H ₂ O=15,62	2,02	2,01
$\text{Co}_3\text{Crpr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ocre	%Cr=13,30 %Co=22,40 %H ₂ O=23,05	%Cr=13,02 %Co=22,80 %H ₂ O=23,31	2,35	2,31
$\text{Ni}_3\text{Crpr}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ amarillo	%Cr=13,94 %Ni=23,66 %H ₂ O=19,36	%Cr=13,76 %Ni=23,20 %H ₂ O=19,42	2,27	2,24
$\text{Cu}_3\text{Crpr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verde	%Cr=14,39 %Cu=26,40 %H ₂ O=14,95	%Cr=13,83 %Cu=26,55 %H ₂ O=14,77	2,24	2,19

Estructuras cristalinas. Los diagramas de polvo de estos cuatro compuestos demostraron que ellos poseen la misma estructura cristalina, y a la vez son isoestructurales con los correspondientes pentacianonitrosilmanganatos (I) ya estudiados, por lo tanto pertenecen al sistema cúbico y les corresponde el grupo espacial O_h^5 .

La asignación de los índices de Miller de cada una de sus reflexiones y sus intensidades relativas se presentan en las tablas LXXIII/LXXVI.

Tabla LXXIII

Datos cristalográficos para el $\text{Fe}_3(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-60°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,234	5,230	100
2 2 0	3,701	3,699	50
2 2 2	-	-	-
4 0 0	2,620	2,615	50
4 2 0	2,345	2,339	20
4 2 2	2,134	2,130	5
4 4 0	1,8463	1,8470	10
$\left. \begin{matrix} 6 & 0 & 0 \\ 4 & 4 & 2 \end{matrix} \right\}$	1,7410	1,7433	12
6 2 0	1,6517	1,6538	5

Parámetro $a = 10,46 \pm 0,02$

Tabla LXXIV

Datos cristalográficos para el $\text{Co}_3(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-60°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,165	5,170	100
2 2 0	3,662	3,659	50
2 2 2	2,995	2,993	5
4 0 0	2,585	2,585	30
4 2 0	2,315	2,312	30
4 2 2	2,109	2,111	5
4 4 0	1,8210	1,8280	7
$\left. \begin{matrix} 6 & 0 & 0 \\ 4 & 4 & 2 \end{matrix} \right\}$	1,7213	1,7233	5
6 2 0	1,6267	1,6350	5

Parámetro $a = 10,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Tabla LXXV

Datos cristalográficos para el $\text{Ni}_3(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-60°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,135	5,140	100
2 2 0	3,652	3,650	50
2 2 2	2,970	2,968	5
4 0 0	2,578	2,578	30
4 2 0	2,308	2,299	30
4 2 2	2,105	2,099	5
4 4 0	1,8150	1,8160	7
6 0 0 } 4 4 2 }	1,7186	1,7120	5
6 2 0	1,6255	1,6240	5

Parámetro $a = 10,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Tabla LXXVI

Datos cristalográficos para el $\text{Cu}_3(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-60°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
2 0 0	5,125	5,120	100
2 2 0	3,618	3,622	40
2 2 2	2,965	2,960	4
4 0 0	2,565	2,560	32
4 2 0	2,287	2,290	25
4 2 2	2,087	2,090	4
4 4 0	1,8050	1,8100	10
6 0 0 } 4 4 2 }	1,7045	1,7096	8
6 2 0	1,6125	1,6205	8

Parámetro $a = 10,24 \pm 0,02 \text{ \AA}$

De acuerdo los valores experimentales obtenidos para las densidades se deduce, como era de esperar, que el número de moléculas por celda unidad es dos.

Espectro de infrarrojo Los espectros de infrarrojo de estos cuatro pentacianonitrosilcromatos cúbicos presentan iguales características entre sí y con los pentacianonitrosilmanganatos (I). Las vibraciones de estiramiento CN aparecen como una única banda intensa cuyo máximo debe corresponder al modo E, mientras que la banda asignada al estiramiento NO (modo A_1) es ancha y muy intensa y se encuentra en $1700 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$.

Los valores de las frecuencias asignadas se detallan en la tabla LXXVII.

Tabla LXXVII

Frecuencias de las vibraciones de los pentacianonitrosilcromatos (I) cúbicos hidratados

Asignación	Fe_3Crpr_2	Co_3Crpr_2	Ni_3Crpr_2	Zn_3Crpr_2
\checkmark H O	3620m ca. 3390f, an	3620m ca. 3400f, an	3620m 3380f, an	3600m 3420f, an
\checkmark CN	2146f	2152f	2160f	2127f 2170i
\checkmark NO	1693mf	1697mf	1692mf	1724mf
δ H ₂ O	1610m	1608m	1608m	1608m
δ NNO \checkmark NN	620d	622d	622d	615d 572d
δ MCN \checkmark MC	460d 416d 370d	462d 410d 375d 324d	461d 420d 381d 322d	482m 425d 383d
ζ H ₂ O	600an 445an	590an 440an	600an 445an	605an 440an

Con respecto a las vibraciones características del agua, los espectros de estos compuestos presentan notable similitud con los de los pentacianonitrosilmanganatos(I)

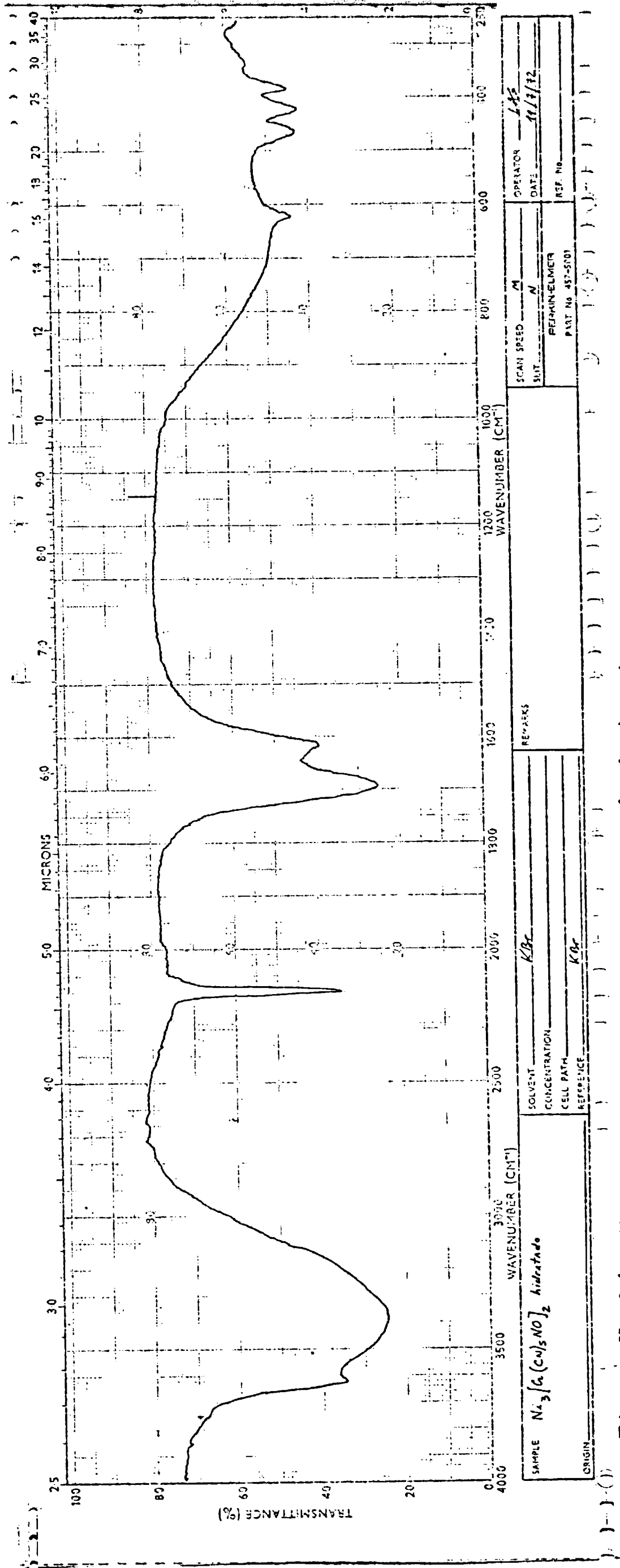


Figura No 35 Espectro de infrarrojo del $Ni_3 (Cr(CN)_5NO)_2$ hidratado, en pastilla de KBr, Perkin Elmer 457

cúbicos.

Espectros electrónicos: El espectro de absorción de una solución acuosa de $K_3(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})$ fue estudiado por Manoharan y Gray¹⁷⁾, quienes lo interpretaron en base al diagrama de niveles de energía propuesto por ellos mismos y presentado en la página .

En el espectro electrónico se encontraron las siguientes bandas de absorción.

transición	longitud de onda
${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E$ ($6e \longrightarrow 2b_2$)	720 nm
${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E$ ($2b_2 \longrightarrow 7e$)	632 nm
${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_2$ ($6e \longrightarrow 7e$)	450 nm
${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$ ($2b_2 \longrightarrow 3b_1$)	366 nm
${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E$ ($5e \longrightarrow 3b_2$)	268 nm
${}^2B_2 \longrightarrow {}^2E$ ($2b_2 \longrightarrow 8e$)	229 nm

Para realizar comparaciones con los espectros de los pentacianonitrosilcromatos (I) cúbicos, se hizo el espectro de reflectancia de la sal de potasio, el que, en la región comprendida entre 380-700 nm presenta una única banda, poco intensa, con máximo en 455 nm que debe ser atribuida a la transición ${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$ ($6e \longrightarrow 7e$).

Conviene señalar que la banda originada por la transición ($2b_2 \longrightarrow 7e$) tiene un coeficiente de absorción muy pequeño, en tanto que las otras bandas caen fuera del rango de nuestro espectrofotómetro.

Como sucede con las sales de cobalto y níquel de los aniones ya presentados, también en este caso se produce el cambio de color de los pentacianonitrosilcromatos (I) de cobalto y níquel cuando se los deshidrata.

El espectro de reflectancia del $\text{Co}_3(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})_2$ hidratado presenta, además de la banda situada en 450 nm que es característica del anión, y que como se dijo pre-

vianente, corresponde a la transición ${}^2B_2 \longrightarrow {}^2B_1$, aparecen otras dos bandas asociadas al catión $Co(II)$ situado en entorno octaédrico; de ellas la de mayor intensidad, que se halla en 490 nm, la hemos asignado a la transición ${}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$, mientras que la restante está situada aproximadamente en 580 nm y debe corresponder a la transición ${}^4T_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$.

Cuando se produce la deshidratación, el color de esta sustancia varía de ocre a verde-azulado, por lo tanto también debe producirse un cambio en el espectro electrónico, que presenta ahora las dos bandas asociadas al catión, y originadas por las transiciones ya mencionadas, desplazadas hacia zonas de mayor longitud de onda, 510 y 600 nm respectivamente. En este caso la banda de absorción asociada al anión se sitúa en 440nm.

En el caso particular de la sal de níquel hidratada (color amarillo) el espectro de reflectancia presenta tres bandas asociadas al catión Ni^{2+} , aunque una de ellas, la de mayor longitud de onda presenta un coeficiente de absorbencia muy pequeño. Esas bandas las hemos asignado a las transiciones ya mencionadas en la introducción de este trabajo, y se encuentran ubicadas según el siguiente detalle:

transiciones	sust. hidr.	sust. anhidra
${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$	450nm	480nm
${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$	620nm	630nm
${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$	670nm	-

partir de los resultados expuestos se puede advertir que, el espectro de la sustancia anhidra (color pardo) sólo presenta dos bandas de absorción, pues seguramente la tercera en cuestión se encuentra desplazada hacia la zona del infrarrojo cercano.

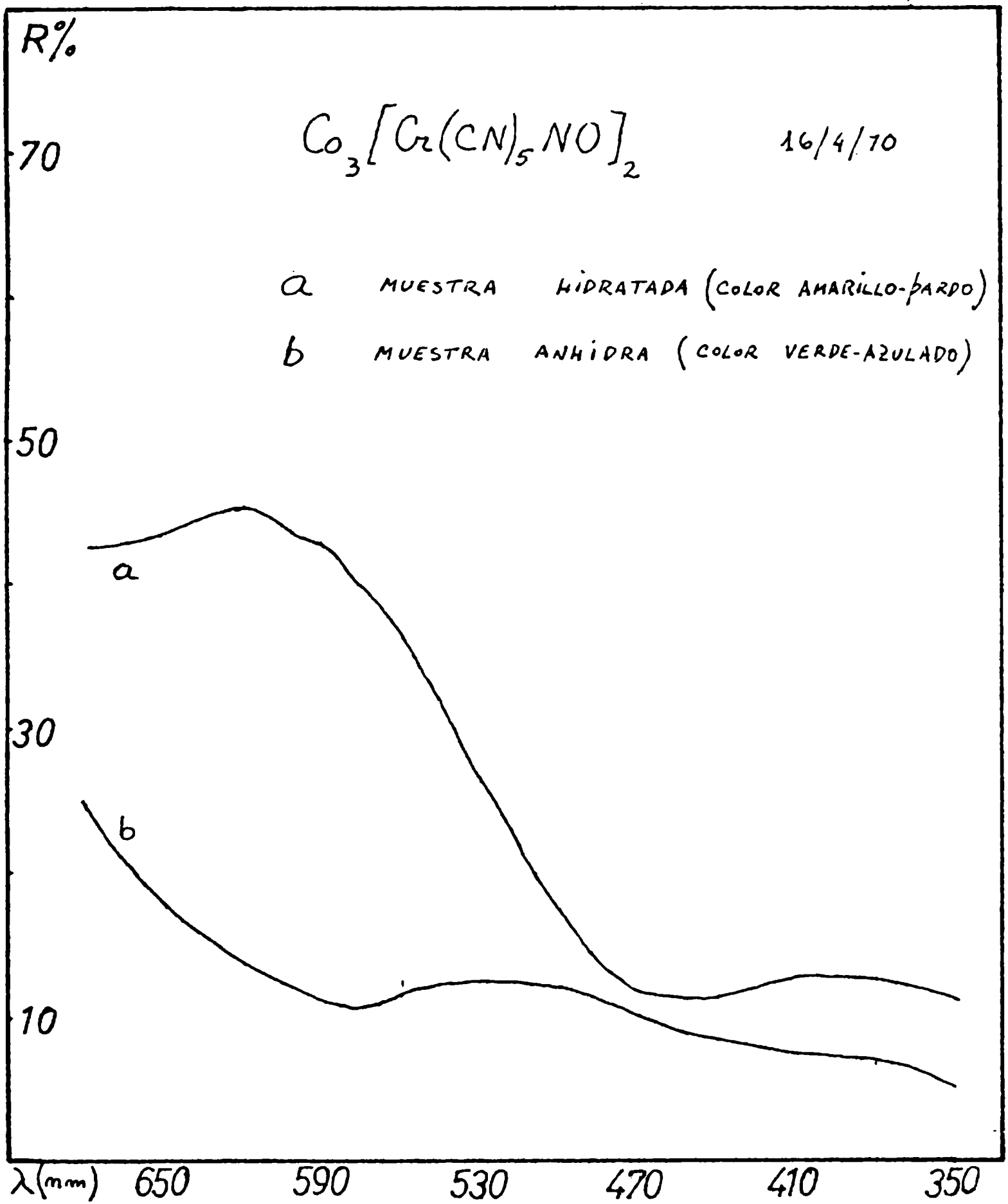


Figura N° 36 Espectro de Reflectancia del $\text{Co}_3(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})_2$

Como era de esperar, el espectro electrónico del pentacianonitrosilicronato (I) de hierro (III) hidratada sólo presenta una banda de absorción atribuible al catión Fe(II), situada en 425nm (transición ${}^5T_{2g} \longrightarrow {}^5E_g$), que se desplaza ligeramente cuando se trabaja con la muestra anhidra (440nm).

En cambio, el espectro de reflectancia de la sal cúprica no registra ninguna banda de absorción característica del catión, siendo muy probable que la banda asociada a la transición ${}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$, se sitúe, como es usual, en la zona del rojo, fuera del límite de nuestro espectrofotómetro.

CAPITULO VI

a) Pentacianonitrosilmetalatos de hexamminocromo (III) y hexamminocobalto (III):

Las cuatro sales pentacianonitrosilmanganato (I) y pentacianonitrosilcromato (I) de hexamminocromo (III) y hexamminocobalto (III), han sido obtenidos por precipitación directa a partir de las soluciones acuosas de $K_3(Cr(CN)_5NO)$ y $K_3(Mn(CN)_5NO)$ a las que se adicionó en cantidades estequiométricas soluciones de nitrato de hexamminocromo (III) y cloruro de hexamminocobalto (III):

El nitrato de hexamminocromo(III) fue preparado previamente, tratando tricloruro de cromo anhidro con amoníaco líquido¹¹⁸⁾, en tanto que el cloruro de hexamminocobalto (III) fue obtenido por oxidación con aire de cloruro de cobalto (II) hexahidratado en presencia de amoníaco⁵⁵⁾.

Los precipitados, de aspecto cristalino, fueron lavados con agua y etanol 96% y fueron secados en un desecador de vacío sobre ácido sulfúrico concentrado, en estas condiciones los compuestos no contienen agua de cristalización.

Los resultados de los análisis químicos y de las densidades de cada uno de ellos son presentados en la tabla LXXVIII.

Tabla LXXVIII

Sustancias y color	Resultados Analíticos		Densidad	
	calc.	hallado	calc.	exp.
$Cr(NH_3)_6Mnpr$ pardo-rojizo	%Mn=15,02	%Mn=14,88	3,56	3,56
	%Cr=14,05	%Cr=14,27		
	%NH ₃ =27,60	%NH ₃ =27,15		

Co(NH ₃) ₆ Mnpr	%Mn =14,75	%Mn =14,25	3,76	3,67
pardo-rojizo	%Co =15,60	%Co =15,32		
	%NH ₃ =27,18	%NH ₃ =26,50		
Cr(NH ₃) ₆ Crpr	%Cr =28,41	%Cr =28,07	3,26	3,24
amar.verdoso	%NH ₃ =28,20	%NH ₃ =27,55		
Co(NH ₃) ₆ Crpr	%Cr =13,94	%Cr =14,10	3,56	3,51
	%Co =13,78	%Co =15,17		
	%NH ₃ =27,39	%NH ₃ =27,28		

Estructura cristalina Por comparación de los diagramas de polvo hemos determinado que estas sustancias son isoestructurales con los hexacianometalatos de hexamminocobalto y de hexamminocromo; por lo tanto ellas pertenecen al sistema romboédrico y tienen el grupo espacial N° 150 (P₃₂₁ ó D₃²).

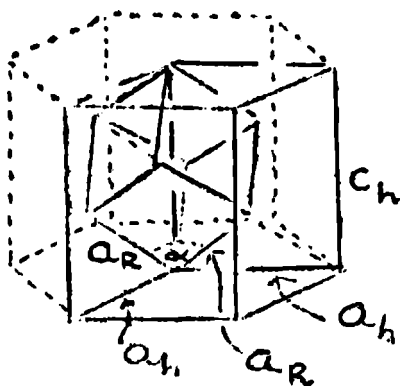
Para el cálculo directo de los parámetros de una sustancia perteneciente al sistema romboédrico, se debe aplicar la siguiente ecuación parametral^{1) 2) 3)}.

$$d_{hkl} = \frac{a_R}{\sqrt{\frac{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha}{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl) \cos^2 \alpha - \cos \alpha}}}$$

Siendo a_R el valor del único eje cristalográfico del sistema romboédrico y (alfa) el ángulo interaxial que determinan la forma y el tamaño de la celda romboédrica.

Como esa ecuación es de difícil aplicación, en ciertos casos se puede simplificar el problema considerando la celda romboédrica como si estuviera incluida dentro de una hexagonal, tal como se observa en la figura siguiente

Figura N° 37



Esa transformación puede realizarse cuando se cumple una de las siguientes condiciones de extinción para los índices de la celda hexagonal

$$\begin{aligned} -h + k + l &= 3n \\ h - k + l &= 3n \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

En base a esta consideración, se pueden determinar previamente los parámetros de la celda hexagonal, los cuales posteriormente se pueden convertir en los correspondientes al sistema romboédrico empleando para ello las siguientes relaciones matemáticas .

$$\textcircled{1} \quad a_R^2 = \frac{a_H^2}{3} + \frac{c_H^2}{9} ; \quad \textcircled{2} \quad \frac{\text{sen } \alpha}{2} = \frac{3}{\sqrt{12 + \left(2 \frac{c_H}{a_H}\right)^2}}$$

Los parámetros calculados utilizando la ecuación parametral del sistema hexagonal se detallan en las tablas LXXIX/ LXXXIII *

La ecuación parametral del sistema hexagonal es la siguiente 1) 2) 3) .

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Tabla LXXIX

Datos cristalográficos para el $(\text{Cr}(\text{NH}_3)_6)\text{Mnpr}$
 Radiación usada K alfa del Cu (filtro:Ni)
 Angulo barrido (2θ) 10 -45

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
1 1 0	5,512	5,510	100
0 1 2	4,731	4,735	3
0 0 3	3,610	3,609	2
2 1 1	3,452	3,445	2
0 3 0	3,160	3,178	4
1 2 2	3,010	3,015	10
3 0 3	2,395	2,392	10
0 4 2	2,1950	2,1850	2
3 2 1	2,1830	2,1600	2
1 4 0	2,1090	2,0930	8
2 3 2	2,0300	2,0285	15

Parámetros: $a_h = 11,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$

$c_h = 10,82 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Tabla LXXX

Datos cristalográficos para el $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Mnpr}$
 Radiación usada K alfa del Cu (filtro:Ni)
 Angulo barrido (2θ) 10-45

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
1 1 0	5,485	5,482	100
0 1 2	4,718	4,713	8
0 0 3	3,596	3,595	2
2 1 1	3,414	3,400	5
0 3 0	3,154	3,161	5
1 2 2	2,986	2,980	20
3 0 3	2,376	2,378	2
0 4 2	2,1755	2,1710	5
3 2 1	2,1524	2,1570	5

1 4 0	2,0820	2,0761	10
2 3 2	2,0154	2,0180	5

Parámetros $a_h = 10,97 \pm 0,02 \text{ \AA}$

$c_h = 10,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Tabla LXXXI

Datos cristalográficos para el $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Crpr}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro :Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-45

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
1 1 0	5,620	5,605	100
0 1 2	4,760	4,750	10
0 0 3	3,615	3,610	4
2 1 1	3,460	3,460	5
0 3 0	3,208	3,220	4
1 2 2	3,028	3,037	25
3 0 3	2,402	2,405	4
0 4 2	2,207	2,201	2
3 2 1	2,179	2,172	3
1 4 0	2,107	2,105	12
2 3 2	2,050	2,051	5

Parámetros $a_h = 11,21 \pm 0,02 \text{ \AA}$

$c_h = 10,93 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Tabla LXXXII

Datos cristalográficos para el $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Crpr}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-45

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
1 1 0	5,560	5,560	100
0 1 2	4,720	4,720	5
0 0 3	3,595	3,595	4
2 1 1	3,460	3,450	5

0 3 0	3,190	3,202	5
1 2 2	3,018	3,020	15
0 4 2	2,193	2,199	2
3 2 1	2,167	2,170	2
1 4 0	2,096	2,102	10
2 3 2	2,039	2,040	3
Parámetros		$a_h = 11,12 \pm 0,02 \text{ \AA}$	
		$c_h = 10,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$	

Como se puede comprobar, los índices asignados a las reflexiones cumplen con la condición $-h + k + l = 3n$.

En base a estos datos y aplicando las fórmulas 1 y 2 se obtuvieron entonces los parámetros de las respectivas celdas romboédricas, a_R y alfa, cuyos valores son los siguientes:

Tabla LXXIII

sustancia	a_R	alfa	Ref.
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Mnpr}$	7,34 A	117°18	
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Mnpr}$	7,28 A	116°52	
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Crpr}$	7,44 A	117°00	
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Crpr}$	7,34 A	116°40	
$(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)(\text{Cr}(\text{CN})_6)$	7,40A	97°48	96)

Se puede apreciar que las dimensiones de las celdas unidades de las sales de hexamminocromo (III) son mayores que las de las correspondientes sales de hexamminocobalto, lo que está en perfecto acuerdo con los valores de los radios iónicos de los respectivos iones centrales: $r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,69 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{3+}} = 0,63 \text{ \AA}$.

Espectros de infrarrojo Las bandas de absorción que presentan los espectros de infrarrojo de estos compuestos se pueden agrupar en dos clases a) las correspondientes a las vibraciones características de los aniones y b)

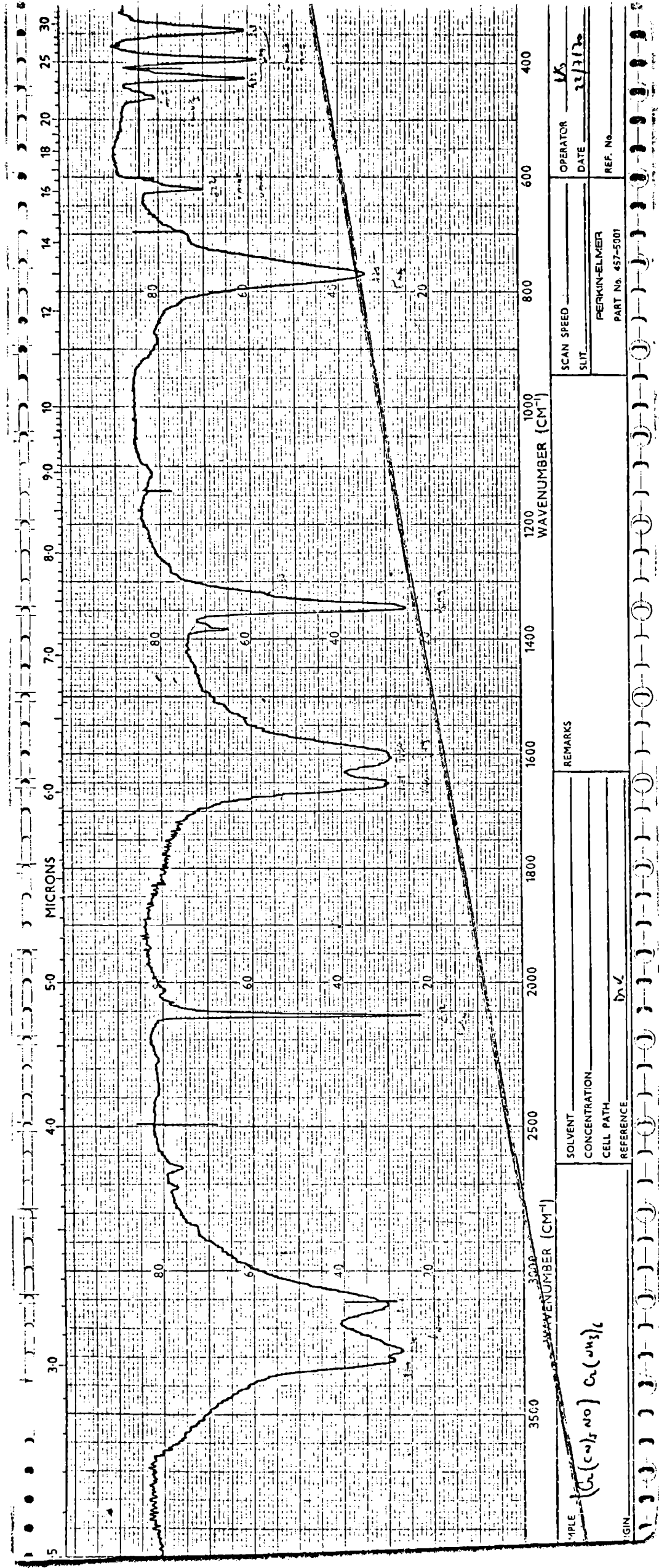


Figura No 38: Espectro de infrarrojo del $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{Cr}(\text{NO})_5\text{NO})$, en pastilla de KBr, P.Elmer 457.

las asignadas a las vibraciones de los cationes; todas ellas se enumeran en la tabla LXXXIV, en la que se incluyen las asignaciones realizadas en la forma que se discute más adelante.

Tabla LXXXIV

Frecuencias de vibración de los pentacianonitrosil-
metalatos romboédricos

Asignación	CrhxCrpr	CohxCrpr	CrhxMnpr	CohxMnpr
NH	3310 mf	3250 f	3270 m	3370 d
	3270 f	3120 f	3110 m	3240 m
	3115 f			
CN	2112 f	2112 f	2120 d 2092 f	2125 d 2090 f
NO	1648 f	1640 f	1710 f	1745 i 1730 f
δ_{NH_3}	1620 f	ca.1600 f	1610 m	1635 d
ϵ_{NH_3}	1345 f	1338 m	1342 f	1348 d
	1320 i	1324 m	1320 i	1322 m
ν_{NH_3}	770 f	840 m	773 f	820 m
MNO MN	622 d	620 d	658 d	668 d 662 d 652 d
MNH ₃	467 d	482 d	455 d	500 d
MCN MC	432 m	432 m	410 m	452m
	399 m	400 m	359 d	408 d
	348 m	348 m	312 d	357 d
MNH ₃	270 m	324 m	272 m	321 m

Nota Crhx = hexamminocromo (III)

Cohx = hexamminocobalto (III)

a) Bandas correspondientes a los aniones

En todos los casos se observa una banda intensa correspondiente a la vibración de estiramiento CN, que debe ser asignada al modo E y se encuentra en $2100 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$

en tanto que para los pentacianonitrosilmanganatos (I) a frecuencias algo mayores se manifiesta además una banda mucho más débil que correspondería al modo axial A_1 .

Los valores de las frecuencias de estiramiento CN, son casi iguales a las observadas en las respectivas sales de potasio y, por ende, están de acuerdo con la inexistencia de puentes CN.

La banda asociada al estiramiento NO, es, como de costumbre una banda ancha e intensa, cuya frecuencia en cada caso se corresponde mejor con la de la observada en la respectiva sal de potasio anhidra que con la de la hidratada, lo que indica que los puentes de hidrógeno que eventualmente podrían formarse con el amoníaco coordinado son más débiles que los que forma el agua.

En el caso de los pentacianonitrosilcromatos (I) la banda asignada al estiramiento NO aparece superpuesta con la vibración de la deformación degenerada del amoníaco.

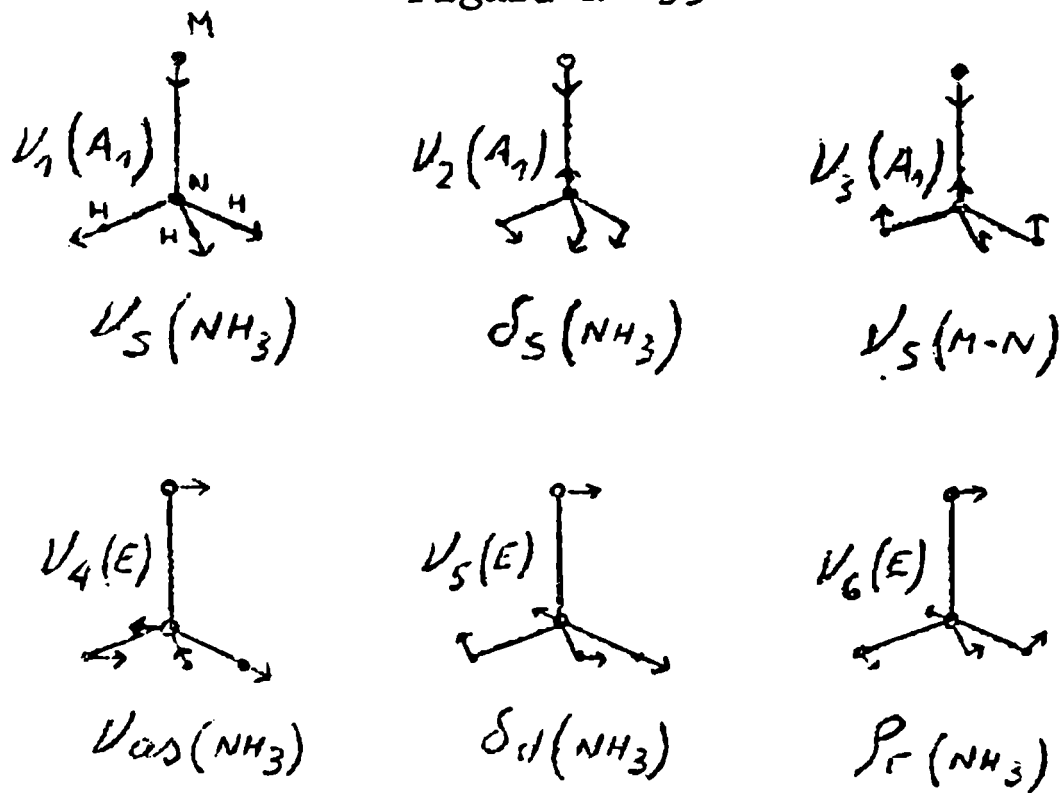
b) Bandas correspondientes a los cationes

Las vibraciones del amoníaco ligado, así como las del poliedro de coordinación $(M N_m)^{n+}$ están tratadas con amplitud suficiente en los libros de Siebert⁷⁵⁾ y de Nakamoto⁴³⁾.

Como se viera para el caso del agua coordinada, el problema del análisis de las vibraciones de los complejos amoniacales $(M(NH_3)_m)^{n+}$ puede ser dividido entonces en dos partes a saber: a) las correspondientes a las vibraciones propias del modelo simple: $M-NH_3$ y b) las del poliedro MN_m .

Para el modelo simple $M-NH_3$ se esperan las vibraciones esquematizadas en la figura siguiente⁴³⁾.

Figura N° 39



De acuerdo a las reglas correspondientes al grupo puntual C_{3v} , todas esas vibraciones deben ser activas en infrarrojo.

Para el amoníaco libre, en fase gaseosa, los valores de las correspondientes frecuencias de vibración son:

$$\nu_s (\nu_1 (A_1)) = 3337 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_d (\nu_3 (E)) = 3443 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_d (\nu_4 (E)) = 1621/1626 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_s (\nu_2 (A_1)) = 968/932 \text{ cm}^{-1}$$

En los complejos $(M(NH_3)_6)^{n+}$ las bandas correspondientes a los estiramientos N-H aparecen siempre entre 3400 y 3000 cm^{-1} , y son sensibles a la naturaleza del catión (núcleo del complejo) y a la del anión.

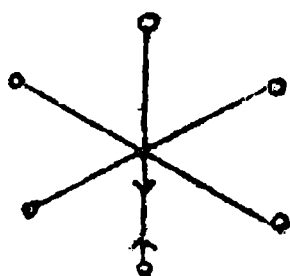
Como sucede con el agua coordinada, las frecuencias de estiramiento N-H disminuyen, por las razones ya discutidas, con el aumento del poder polarizante y la covalencia del catión (núcleo del complejo) o sea, en otros términos, con la estabilidad del complejo.

En lo que se refiere a los efectos dependientes

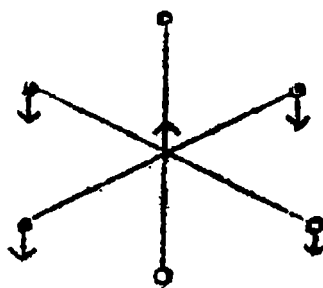
del anión, se observa también en este caso una disminución de las frecuencias de estiramiento N-H con la formación de puentes de hidrógeno.

La frecuencia de balanceo es la más sensible a la naturaleza del núcleo del complejo y su valor aumenta con la fuerza de la unión M-N.

Para el octaédro (MN_6), se esperan seis modos de vibración, distribuidos en las especies A_{1g} , E_g , $2F_{1u}$, F_{2g} y F_{2u} , de los cuales sólo son activos en infrarrojo los F_{1u} . Uno de ellos corresponde al estiramiento antisimétrico triplemente degenerado y el otro, a la deformación de ese mismo tipo; esos modos están ilustrados en el esquema siguiente, en el que se presenta una sola de las componentes de cada especie.



$\nu_d (F_{1u})$



$\delta_d (F_{1u})$

Las constantes de fuerza, y por ende las frecuencias de esos modos dependen obviamente de la fuerza de la unión M-N, aumentando con ella.

Con fines comparativos se incluyen en la tabla siguiente las frecuencias de los distintos modos de vibración de los cationes complejos que se usaron en este trabajo, tal como han sido observadas en los correspondientes tricloruros¹¹⁴⁾.

El desdoblamiento de ν_{M-N} ha sido atribuido a la activación del modo E_g y a desdoblamiento del F_{1g} por efecto de la simetría en el cristal¹¹⁹⁾. Es atribuido también a esta misma causa, el desdoblamiento de $\nu_s(NH_3)$ y $\nu_d(NH_3)$ y, por extensión, el de $\nu_s(NH_3)$ ¹¹⁹⁾.

Tabla LXXXV

Asignación	$(\text{Cr}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$	$(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$
\checkmark d (NH)	3250 i	3230 i
\checkmark s (NH)	3200 mf 3150 f	3180 f
δ d (NH_3)	1612 m,an	1615 m,an
δ s (NH_3)	1350 i 1330 i 1311 mf	1373 i 1350 i 1327 f
ρ r (NH_3)	780 i 754 mf	855 i 829 m
\checkmark d (M-N)	471 d 461 i 417 md	497 d 477 d 448 md
δ d (NMN)	267 m	327 m

Nuestros espectros muestran que las frecuencias $\checkmark_{d,s}(\text{NH}_3)$ son en todos los casos muy similares a los observados para los cloruros de $(\text{Cr}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$ y $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$; lo mismo acontece con otras frecuencias $\delta_{d,s}(\text{NH}_3)$ y con las de balanceo $\rho_{r(\text{NH}_3)}$. Esto indica la existencia de puentes de hidrógeno débiles entre el amoníaco coordinado y los aniones.

Pentacianonitrosilcromatos (I) de tris(etilendiamina)-cromo (III) y tris(etilendiamina)cobalto(III)

Estos dos compuestos fueron obtenidos de la misma manera que los anteriores, es decir por precipitación directa de las soluciones acuosas de $\text{K}_3(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})$ y $\text{K}_3(\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO})$ a las que se adicionó en cantidades estequiométricas soluciones de cloruros de tris(etilendiamina)cromo(III) y de tris(etilendiamina)cobalto(III).

El cloruro de tris(etilendiamina)cobalto(III) fue preparado por oxidación con peróxido de hidrógeno de

una solución de cloruro de cobalto (II) a la que se agregó previamente una solución al 30% de etilendiamina⁵⁵⁾.

Para la preparación del cloruro de tris(etilendiamina)cromo(III) la primera etapa del trabajo consistió en el calentamiento a reflujo sobre baño de agua, de una mezcla de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ y etilendiamina anhidra; el precipitado obtenido (sulfato de tris(etilendiamina)cromo(III)) fue calentado en HCl diluido durante una hora, y finalmente el filtrado obtenido, enfriado exteriormente con hielo, fue precipitado con exceso de HCl⁵⁶⁾,

Los precipitados de estos dos compuestos, fueron lavados con agua y etanol 96% y secadas en un desecador sobre ácido sulfúrico concentrado. En estas condiciones los dos compuestos cristalizaron con dos moléculas de agua.

Los resultados de los análisis químicos y de las densidades correspondientes se presentan en la tabla LXXXVI

Tabla LXXXVI

Resultados de análisis químicos y densidades de los pentacianonitrosilcromatos(I) de tris(etilendiamina)cromo(III) y tris(etilendiamina)cobalto(III)

Sustancias y color	Resultados Analíticos		densidad	
	% calc.	%hallado	calc.	exp.
$\text{Cr}(\text{en})_3\text{Crpr.}2\text{H}_2\text{O}$ amar.verdoso	%Cr=27,36 %H ₂ O= 9,47	%Cr=26,86 %H ₂ O= 9,40	1,52	1,52
$\text{Co}(\text{en})_3\text{Crpr.}2\text{H}_2\text{O}$ amarillo	%Cr=13,48 %Co=15,22 %H ₂ O= 9,30	%Cr=13,25 %Co=14,90 %H ₂ O= 9,35	1,58	1,56

Estructura cristalina : Durante la realización de este trabajo, Enemark y col.⁶⁹⁾ determinaron mediante difracción de rayos X de un monocristal, la estructura cristalina del $(\text{Co}(\text{en})_3)(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}).2\text{H}_2\text{O}$.

Analizando los diagramas de polvo correspondientes, hemos determinado por comparación que esa sustancia, es isomorfa con el $(\text{Cr}(\text{en})_3(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; los índices de Miller correspondientes a las líneas de reflexión que presenta cada uno de los difractogramas se presentan en las tablas LXXXVII y LXXXVIII

Tabla LXXXVII

Datos cristalográficos para el $(\text{Co}(\text{en})_3)(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro: Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-50°

h k l	d obs.	d calc	I/I ₀
0 2 0	5,828	5,824	20
2 0 1	5,471	5,471	100
-1 2 1	5,082	5,084	60
0 0 3	4,311	4,308	20
3 1 0	4,142	4,142	15
-2 0 3	4,004	4,011	10
-2 1 3	3,793	3,793	10
-1 3 1	3,640	3,640	50
-3 0 3	3,466	3,466	20
-1 3 2	3,314	3,314	15
3 1 2	3,209	3,217	10
-2 1 4	3,058	3,062	10
-3 0 4	2,912	2,911	5
-1 4 1	2,805	2,806	5
-5 0 1	2,722	2,722	15
-4 0 4	2,599	2,599	20
-2 4 2	2,546	2,542	20
3 4 0	2,435	2,435	10
-3 2 5	2,270	2,269	5

Parámetros calculados a = 13,585 ± 0,002 Å

b = 11,658 ± 0,002 Å

c = 13,208 ± 0,008 Å

beta = 101,87°

Tabla LXXXVIII

Datos cristalográficos para el $(Cr(en)_3)(Cr(CN)_5NO) \cdot 2H_2O$

Radiación usada K alfa del Cu (filtro : Ni)

Angulo barrido (2θ) 10-50°

h k l	d obs.	d calc.	I/I ₀
0 2 0	5,886	5,862	25
1 0 2	5,504	5,512	100
-1 2 1	5,090	5,113	70
-2 2 1	4,342	4,353	25
3 1 0	4,175	4,171	10
2 2 1	4,031	4,034	10
-2 1 3	3,825	3,827	10
-1 3 1	3,662	3,661	60
-3 0 3	3,486	3,485	25
-2 2 3	3,332	3,331	15
4 1 0	3,220	3,222	20
1 0 4	3,068	3,068	10
0 3 3	2,924	2,920	5
-2 3 3	2,814	2,812	10
4 2 1	2,746	2,746	10
-1 1 5	2,618	2,619	20
-4 1 4	2,553	2,551	10
0 4 3	2,439	2,438	10
-6 0 1	2,275	2,275	10

Parámetros calculados $a = 13,657 \pm 0,006$ A ;

$b = 11,72 \pm 0,01$ A; $c = 13,43 \pm 0,01$ A; $\beta = 101,05 \pm 0,10$

Estas dos sustancias pertenecen al sistema monoclinico, grupo espacial N°14, C_{2h}^5 , y el anión ocupa dentro de la red, sitios de simetría C_1^5 .

En las Tablas LXXXVII y LXXXVIII se puede verificar que se cumplen las siguientes condiciones de extinción, consistentes con el grupo espacial N°14:

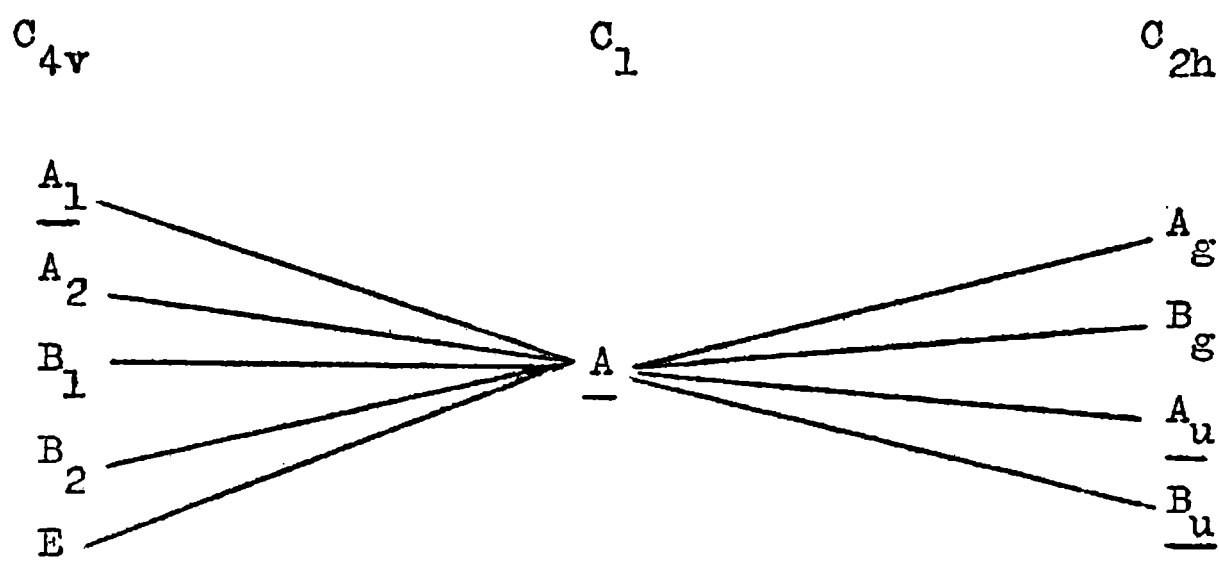
$$h 0 l ; l \neq 2n$$

$$0 k 0 ; k \neq 2n$$

De acuerdo al valor experimental de la densidad se determinó que el número de fórmulas por celda unidad es cuatro.

Espectros de infrarrojo Considerando la existencia de interacciones mútuas entre aniones vecinos, es posible plantear la correlación correspondiente entre el grupo puntual C_{4v} y el grupo factor C_{2h} , que predice la presencia de seis bandas para los estiramientos NO y MN.

Diagrama de correlación N°10



Analizando los resultados experimentales, se observa que ambos espectros presentan una semejanza notable; la vibración de estiramiento CN presenta dos bandas intensas y agudas, que contienen sendas inflexiones, mientras que la vibración de estiramiento NO aparece efectivamente, desdoblada en las dos componentes (A_u y B_u), deducidas del diagrama anterior.

De las vibraciones del agua es poco lo que se puede decir, pues tanto la asignada al estiramiento CN como la correspondiente a la deformación angular del agua, aparecen parcialmente interferidas por las vibraciones propias de los cationes, como ser los estiramientos N-H y la deformación degenerada del ligando etilendiamina.

De todas maneras, se puede observar un pico agudo, de mediana intensidad, situado en 3620 cm^{-1} para ambos compuestos, y que, indudablemente corresponde al estiramiento OH y además una banda aguda, también de mediana

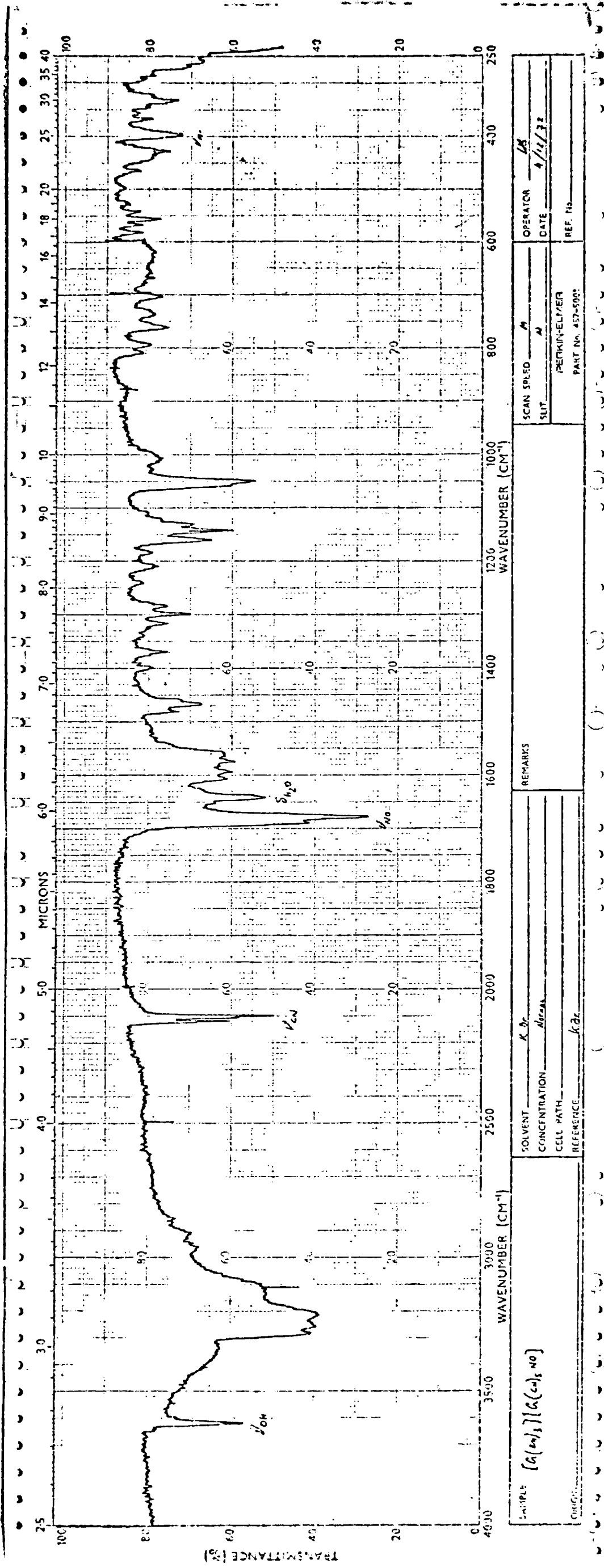


Figura No 40 Espectro de infrarrojo del $(\text{Cr}(\text{en})_3)(\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO})$, en pastilla de KBr, P. Elmer 457.

intensidad, que se halla en 1640 cm^{-1} para la sal de $(\text{Cr}(\text{en})_3)^{3+}$ y en 1643 cm^{-1} para la de $(\text{Co}(\text{en})_3)^{3+}$, que debe ser asignada a la deformación angular $\sqrt{2}$ del agua.

En la zona de baja frecuencia se manifiesta aunque en forma más acentuada por la enorme cantidad de bandas presentes, el mismo problema de interferencias señalado anteriormente para las vibraciones del agua; de todas maneras se ha realizado un análisis tentativo de las bandas de estos dos compuestos, por comparación con los espectros de los cloruros de tris(etilendiamina)-cromo(III) y de tris(etilendiamina)cobalto(III) y del pentacianonitrosilcromato (I) de potasio.

Las vibraciones características del anión y alguna de las vibraciones del agua se presentan en la Tabla LXXXIX.

Tabla LXXXIX

Asignaciones	$(\text{Cr}(\text{en})_3)\text{Crpr}$	$(\text{Co}(\text{en})_3)\text{Crpr}$
✓ OH	3620 m, ag.	3620 m, ag.
✓ CN	2125 i 2120 m 2108 m 2100 f	2122 i 2120 f 2110 m 2100 f
✓ NO	1690 f 1678mf	1688 f 1680mf
δ H ₂ O	1640 m	1643 m
δ MNO ✓ MN	585 d	590 d
δ MCN ✓ MC	395 m	402 m

Las vibraciones características del catión no presentan mayores variaciones con respecto a las observadas en los respectivos cloruros.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES GENERALES Y CORRELACIONES

Tal como se podía esperar de los respectivos radios aniónicos, los valores encontrados para el parámetro reticular a de los nitroprusiados de cationes bivalentes de transición son en general algo mayores que los obtenidos para los correspondientes hexacianoferratos (II) y (III), salvo en el ferrocianuro de zinc, como lo demuestra la siguiente tabla comparativa.

Tabla XC

	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
nitroprus.	10,57	10,46	10,36	10,26	10,35
ferricianuro ^u	10,46 ⁷⁴⁾	-	10,29 ⁵⁹⁾	10,22	10,38 ⁷⁴⁾
ferrocianuro	-	10,18 ⁵⁹⁾	10,19 ⁵⁹⁾	10,16 ⁵⁹⁾	-

Contribuye también a esa diferencia el alargamiento previsible en la distancia $M^{2+}-N$ al reducirse la carga del anión ¹¹⁰⁾.

El radio del anión nitroprusiato fue calculado sumando el radio de van der Waals del nitrógeno ($r=1,5A^{96}$) a la distancia internuclear hierro-nitrógeno (Fe-C-N) determinada en la sal de sodio, el valor obtenido fue de 4,6 A.

En cambio el valor del radio aniónico en las sales de transición resulta en cada caso de restar a la mitad del valor del parámetro de la celda unidad a , el valor del radio catiónico correspondiente.

La siguiente tabla ilustra esta cuestión.

Tabla XCI

	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
radio M^{2+}	0,82	0,77	0,72	0,68	0,74
$\frac{a - 2 r_{M^{2+}}}{2}$	4,48	4,47	4,48	4,45	4,49
$r_{anión} - \frac{(a - 2r_{M^{2+}})}{2}$	0,12	0,13	0,12	0,15	0,17

En la tabla XCI se muestra el efecto de la disminución del radio iónico del anión al pasar de la sal sódica a cualquiera de las sales derivadas de elementos de transición.

Por otra parte, durante la realización de este trabajo hemos determinado que la mayoría de las sales que forman los cationes bivalentes de transición con los pentacianonitrosilmetalatos presentan estructura cúbica, y hemos comprobado que en todos ellos las dimensiones de la celda unidad están directamente relacionadas con el radio iónico del catión neutralizante, tal cual se puede apreciar en la tabla XCII y en la figura 4I; se observa efectivamente una disminución de la celda unidad al decrecer el radio iónico del catión neutralizante, o sea desde el Mn^{2+} al Cu^{2+} (73).

La figura 4I muestra que las rectas que señalan la variación del tamaño de la celda unidad con la de los radios iónicos, son casi paralelas, para las sales de los diferentes aniones considerados, lo que demuestra que los parámetros correspondientes dependen de los cationes.

Figura N° 41

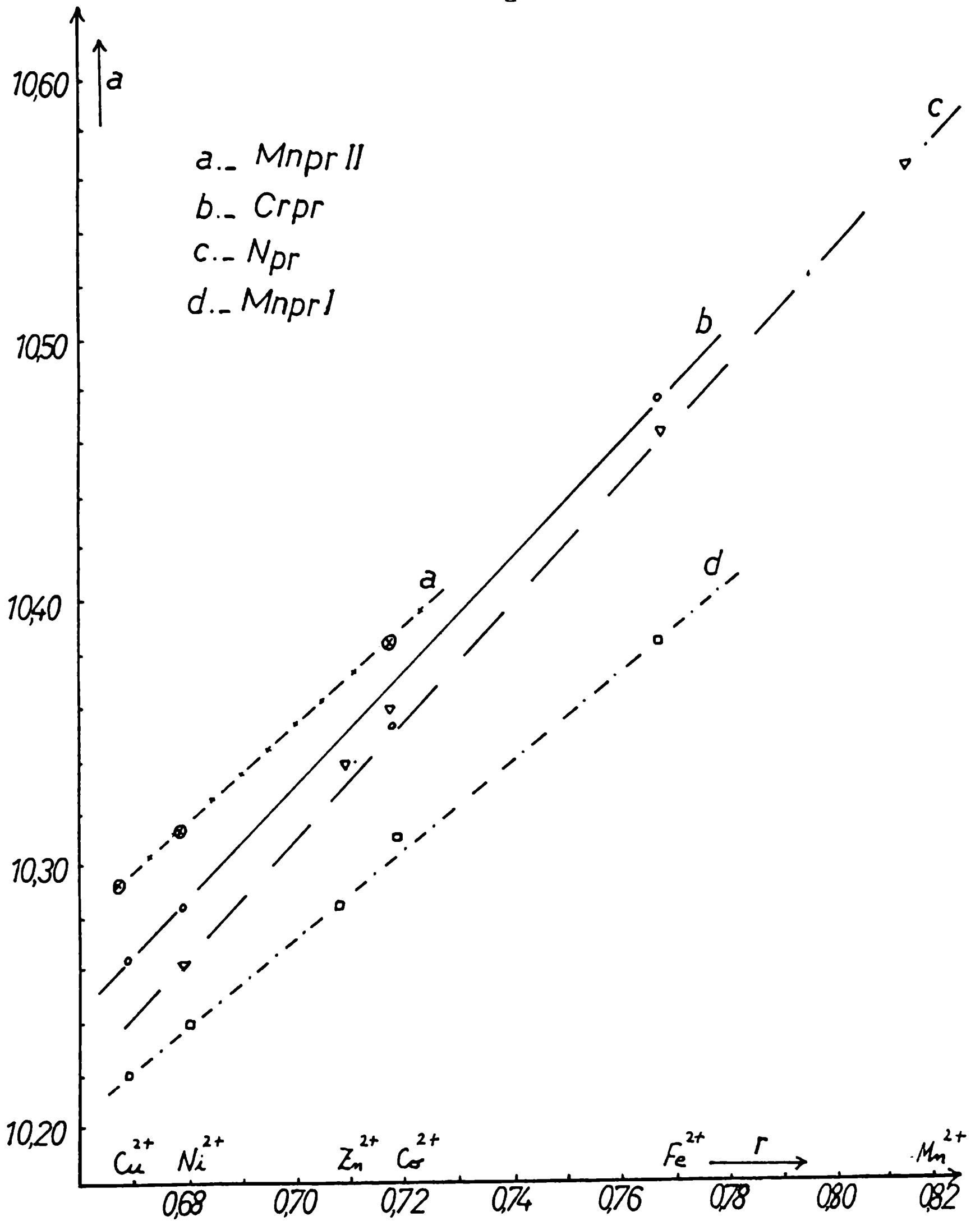


Tabla XCII

	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
radios iónicos	0,82	0,77	0,74	0,68	0,67	0,71
Npr	10,57	10,46	10,36	10,26		10,34
Mnpr (I)	-	10,38	10,32	10,24	10,22	10,28
Mnpr (II)	-	-	10,37	10,34	10,29	-
Crpr (I)	-	10,46	10,34	10,28	10,24	-

En base a las descripciones estructurales ya expuestas, se puede considerar a estos compuestos cúbicos como derivados de una red de cloruro de sodio, donde los grupos cianuro ubicados entre los iones metálicos están involucrados en la formación de puentes, lo que origina, como se dijo anteriormente, un notable aumento en la frecuencia de estiramiento C-N de estas sales cúbicas en relación con las sales derivadas de elementos representativos.

La presencia de los puentes de cianuro favorece la formación de un triple enlace, reduce la contribución resonante del doble enlace y aumenta consecuentemente, en forma considerable, el orden del enlace carbono-nitrógeno.

Por otra parte, Dows y col.⁴⁸⁾ han encontrado que la formación de puentes de cianuro también provoca un aumento significativo de la frecuencia de estiramiento carbono-nitrógeno en los hexacianoferratos (II) y (III) de los metales de transición; el mismo efecto fue corroborado por Mitchell y col.¹¹⁰⁾, quienes estudiaron las frecuencias de estiramiento CN en moléculas que contenían grupos SCN puenteados.

La formación de estos puentes de cianuro justifican las bajas solubilidades en agua y en otros solventes polares que tienen estas sales cúbicas.

En cambio, la variación de la frecuencia de estiramiento NO, al pasar de una sal derivada de un elemento representativo a una de estructura cúbica, se manifiesta de manera muy distinta según sea la fórmula del compuesto cúbico considerado de tipo AC o A_2C_3 .

Para los compuestos cúbicos de fórmula AC no se observan aumentos sustanciales en relación con las respectivas sales de sodio o de potasio.

	$\nu_{CN} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{NO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$Na_2(Fe(CN)_5NO) \cdot 2H_2O$	2141	1944
$Co(Fe(CN)_5NO) \cdot 6H_2O$	2190	1945
$K_2(Mn(CN)_5NO) \cdot xH_2O$	2135	1885
$Co(Mn(CN)_5NO) \cdot 10H_2O$	2170	1880

Muy diferente resulta el comportamiento de las sales cúbicas de fórmula A_2C_3 , en las cuales la vibración de estiramiento NO se desplaza notablemente hacia frecuencias mayores que las que presenta el mismo anión en sus sales de potasio.

	$\nu_{CN} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{NO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$K_3(Mn(CN)_5NO) \cdot 2H_2O$	2096	1733
$Co_3(Mn(CN)_5NO)_2 \cdot 10H_2O$	2128	1778
$K_3(Cr(CN)_5NO) \cdot H_2O$	2120	1640
$Co_3(Cr(CN)_5NO)_2 \cdot 10H_2O$	2152	1697

Este aumento sustancial que experimenta la frecuencia de estiramiento NO en este último caso (A_2C_3) puede ser atribuido a la interacción que existe entre el grupo NO y los cationes ubicados en los huecos intersticiales (sitios de simetría T_d); hay que admitir que los cationes se encuentran ligados en alguna forma a grupos

NO por intermedio de sus electrones pi, ello debe producir necesariamente cambios en la densidad electrónica pi de ese grupo, y por ende la variación de su frecuencia de estiramiento.

Comparaciones entre las frecuencias de vibración y las estructuras cristalinas y electrónicas de los pentacianonitrosilmetalatos.

Para estudiar el grado de multiplicidad de los enlaces M-C y M-N; la forma más conveniente de encarar el problema desde el punto de vista espectroscópico vibracional consiste en estudiar las frecuencias de estiramiento CN y NO, en lugar de las frecuencias MC y MN, ya que las primeras originan bandas intensas y perfectamente definidas, bien separadas de los otros modos de vibración de la molécula. En cambio, como ya se dijo anteriormente, las frecuencias de estiramiento M-C y M-N, están ubicadas en la región de frecuencias bajas, junto con otros tipos de vibraciones (por ejemplo \int_{M-CN} y \int_{M-NO}) lo que dificulta las asignaciones.

Por otra parte, los órdenes de enlace MC y MN están directamente relacionados con los correspondientes a los estiramientos CN y NO respectivamente, en el sentido que un aumento de los órdenes de enlace M-C y M-N deben originar, en principio, una disminución del orden de los enlaces CN y NO, y por ende también deben decrecer sus correspondientes frecuencias de vibración⁹⁰⁾.

Para este tipo de correlaciones, lo más lógico es el empleo de las constantes de fuerza, cuya magnitud está directamente relacionada con el orden de enlace⁷⁵⁾.

Para los fines de este trabajo se hicieron los cálculos para obtener los valores aproximados de dichas constantes usando el modelo de las dos masas, para ello se utilizó la fórmula siguiente⁷⁵⁾:

$$f_n = \frac{\lambda}{\mu_1 + \mu_2} \dot{v}^2 \quad \lambda = 5,89 \cdot 10^{-7} \text{ m dyn/A} \quad \mu_1 = \frac{1}{m_1}$$

$$\mu_2 = \frac{1}{m_2}$$

Una vez calculada la constante de fuerza (f_n) para los enlaces C-N y N-O se ha podido calcular el orden de enlace, según la definición de Siebert⁷⁵⁾ usando la siguiente fórmula

$$N = 0,57 \frac{f_n}{f_1} + 0,43 \frac{F_n}{f_1}$$

$$\text{siendo } f_1 = \frac{Z_x \cdot Z_y \cdot 7,2}{n_x^3 \cdot n_y^3}$$

Z = número atómico

n = número cuántico principal

f_1 = cte. de fuerza para orden de enlace unitario.

El segundo parámetro elegido para efectuar la correlación pertinente fue la electronegatividad basada en la definición de Allred-Rochow⁷⁶⁾, pues dentro de su definición se incluyen la carga nuclear efectiva del ión central y su radio iónico, que son los factores de mayor influencia en la variación de las frecuencias de estiramiento.

El método de Allred-Rochow considera que el electrón involucrado en la unión, está sujeto por el núcleo mediante una fuerza de atracción dada por la ley de Coulomb

$$F = \frac{Z_{ef} \cdot e^2}{r^2}$$

donde Z_{ef} es la carga nuclear efectiva y r es el radio iónico del ión en cuestión.

Los valores de la carga nuclear efectiva los hemos calculado siguiendo las reglas propuestas por Burns⁷⁷⁾, quien se basó en las reglas de Slater⁷⁸⁾.

En la tabla XCIII se detallan los valores de las cargas nucleares efectivas y de las electronegatividades de los iones centrales de los pentacianonitrosilmetalatos.

Tabla XCIII

Valores de las cargas nucleares efectivas y electronegatividades de los iones centrales de los pentacianonitrosilmetalatos.

iones	Z.efec.	radios	electroneg.
V ⁻¹	6,60	1,41	1,90
Cr ⁺	7,75	1,05	3,26
Mn ⁺	8,60	1,02	3,70
Mn ²⁺	8,75	0,82	5,42
Fe ²⁺	9,40	0,78	6,28

De acuerdo a los valores experimentales, que se presentan en la tabla XCIV, se observa que la vibración de estiramiento CN sólo presenta variaciones pequeñas al cambiar el ión central ($2120 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$), en cambio sí se pueden apreciar grandes desplazamientos para el estiramiento del enlace NO ($1750 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$); ello lógicamente está relacionado con las fuerzas de las uniones M-NO, la cual es muy diferente en cada uno de los pentacianonitrosilmetalatos debido a que el grupo NO es mucho mejor aceptor π que el grupo CN, ya que éste presenta carga negativa¹⁷⁾.

Basándonos en el orden de niveles de energía presentado anteriormente sabemos que el nivel π^* (NO) es de menor energía que el π^* (CN) lo que permite que los electrones se acomoden con mayor facilidad en la orbital π^* (NO) y por ende la frecuencia de vibración del grupo NO sufre grandes desplazamientos al cambiar la carga nuclear efectiva y el radio iónico del ión central (núcleo) del complejo en cuestión, en tanto que el estiramiento CN no se des-

plaza mayormente debido a la elevada energía de la orbital π^* CN, tal como puede verse en la figura N° 42.

Para hallar las constantes de fuerza de los estiramientos CN y NO se usaron las frecuencias de vibración de los modos E y A_1 respectivamente; en el caso de las vibraciones CN se eligió el modo E por ser el de mayor intensidad y mejor definición.

Tabla XCIV

Constantes de fuerza y órdenes de enlace para las vibraciones de estiramiento CN y NO en los pentaciano-nitrosilmetalatos de potasio

	$K_5 Vpr$	$K_3 Mnpr.$ $2H_2O$	$K_2 Mnpr$	$K_3 Crpr$	$K_2 Npr.H_2O$
$\nu_{CN}(cm^{-1})$	2095 ⁶⁵⁾	2101	2135	2120	2147
$\nu_{NO}(cm^{-1})$	1575 ⁶⁵⁾	1730	1885	1630	1938
$K_f CN(mdyn/A)$	16,79	17,08	17,43	17,19	17,63
$K_f NO$ "	10,91	13,16	15,63	11,68	16,52
N_{CN}	2,83	2,84	2,93	2,89	2,95
N_{NO}	1,55	1,81	2,08	1,64	2,19

En la figura 42, que representa la variación de las constantes de fuerza de los pentacianonitrosilmetalatos de potasio en función de las electronegatividades de los correspondientes iones centrales, se puede advertir que la constante de fuerza del estiramiento CN presenta para el $K_3(Cr(CN)_5NO)$ un valor algo más elevado que el esperado, en principio esta anomalía podría atribuirse a la distinta estructura cristalina que poseen las sales de potasio de los pentacianonitrosilmetalatos; de todas maneras esta no es una explicación satisfactoria, pues ese mismo efecto ha sido observado cuando esa misma correlación

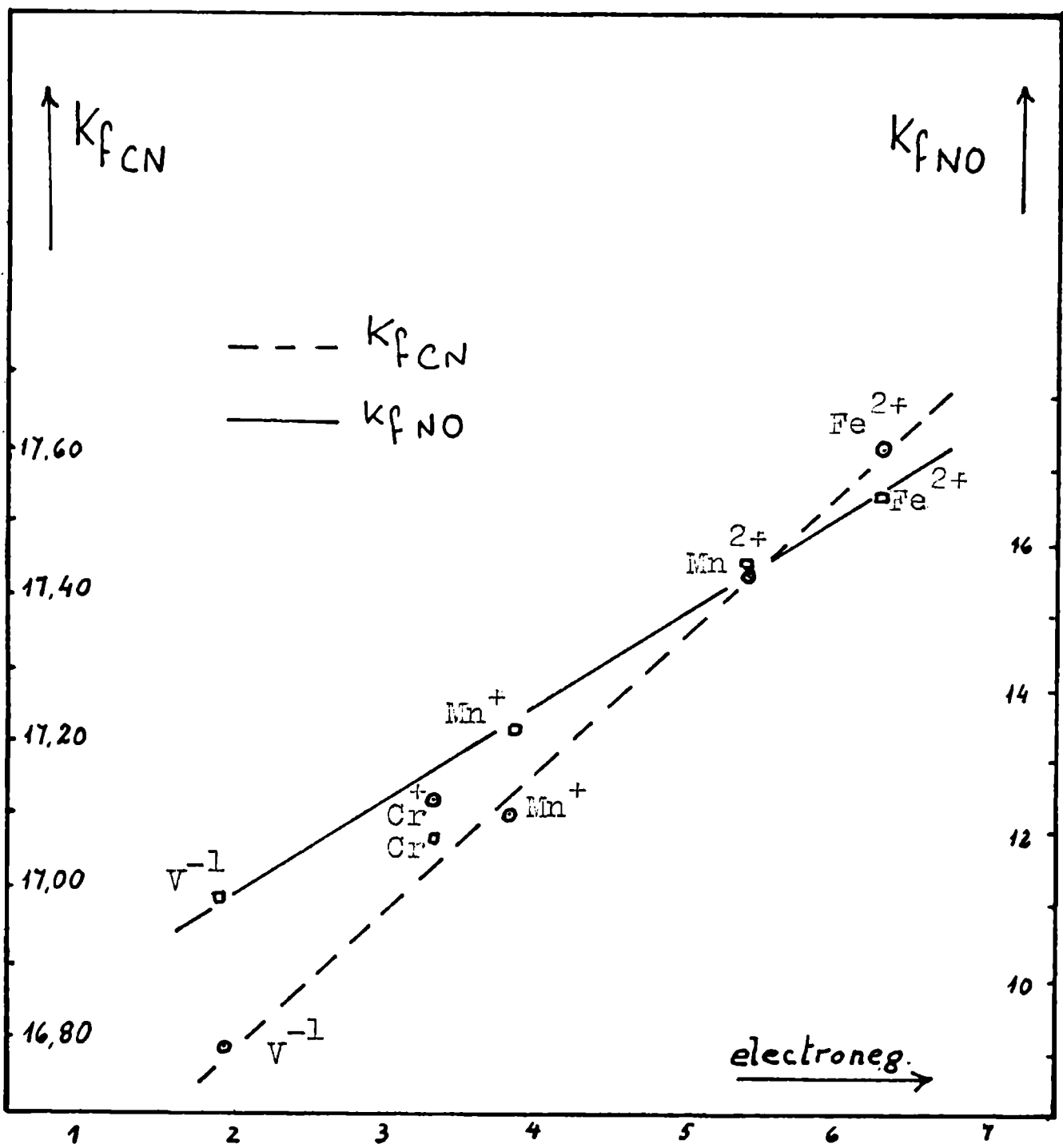


Figura N° 42 Variación de las ctes. de fuerza CN y NO en función de la electronegatividad del ión central en las sales de potasio de los pentacianonitrosilmetalatos.

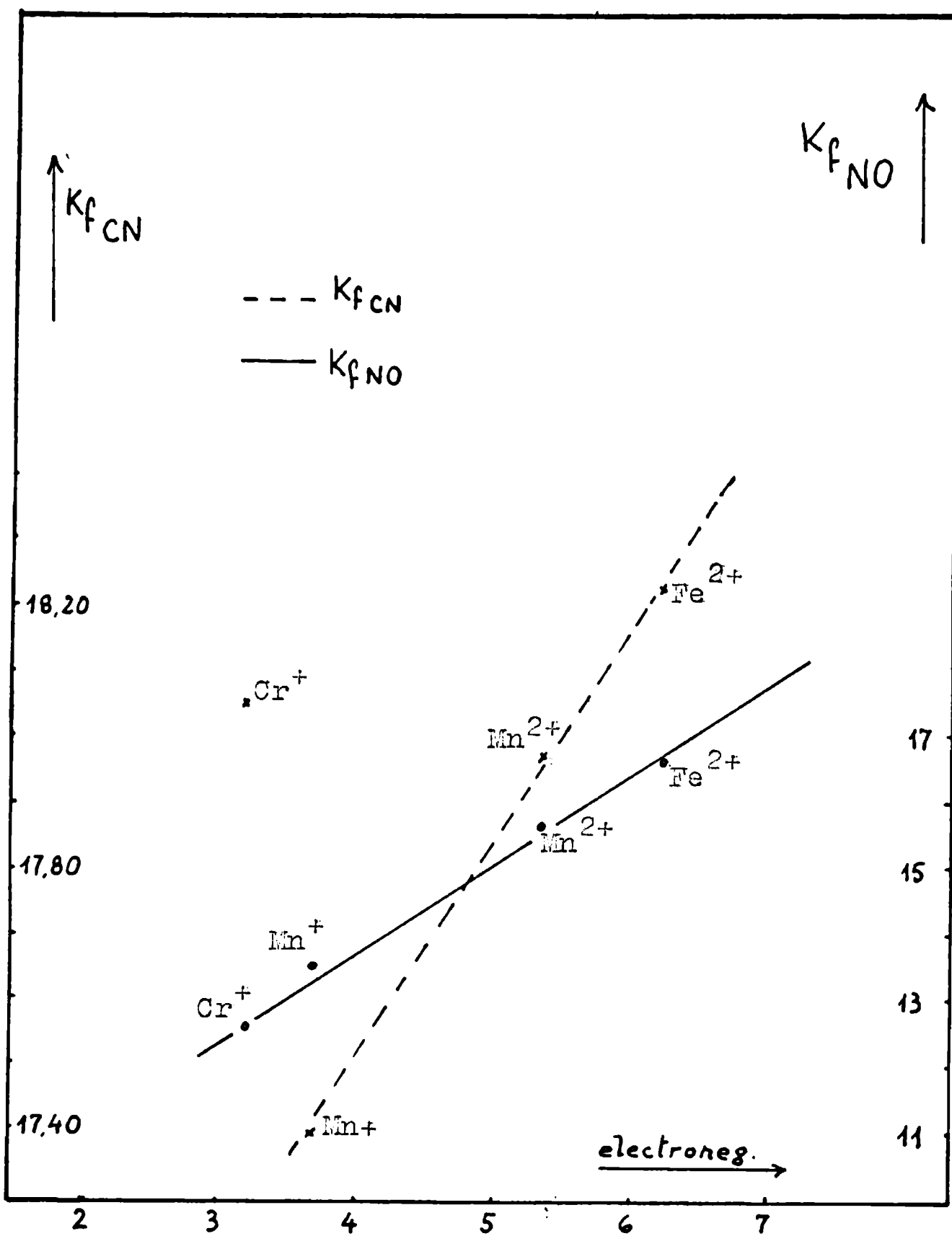


Figura N° 43: Variación de las ctes. de fuerza CN y NO en función de la electronegatividad del ión central en las sales de cobalto de los pentacianonitrosilmetalatos.

se realiza con las sales de cobalto de los mismos aniones (excluido el $(V(CN)_5NO)^{5-} = Vpr$), las cuales como ya se sabe tienen estructura cúbica y sus parámetros son casi iguales.

También hemos calculado las constantes de fuerza y los correspondientes órdenes de enlace para todas las sales de cobalto de los pentacianonitrosilmetalatos, que se presentan en la tabla XCV.

Tabla XCV

Frecuencias de estiramiento, constantes de fuerza y órdenes de enlaces de los pentacianonitrosilmetalatos de cobalto hidratados.

	CoNpr	Co ₃ Enpr ₂	CoInpr	Co ₃ Crpr ₂
ν CN (cm ⁻¹)	2190	2132	2170	2173
ν NO (cm ⁻¹)	2945	1777	1880	1635
K _F CN (mdyn/A)	18,24	17,40	18,01	18,06
K _F NO (mdyn/A)	16,67	13,59	15,55	12,64
N _{CH}	3,05	2,92	3,01	3,02
K _{NO}	2,20	1,89	2,08	1,73

Comparando las figuras 42 y 43 se observa perfecta similitud tanto en las variaciones de la frecuencia de estiramiento NO como en las correspondientes al estiramiento CN, aunque como ya sea mencionado, el remplazo del ión potasio por el ión cobalto, origina un notable aumento de la frecuencia de estiramiento CN debido precisamente a la formación de puentes de cianuro.

Influencia que ejercen los cationes sobre las vibraciones características de los pentacianonitrosilmetalatos

Los estudios sistemáticos realizados en los últimos años mediante espectroscopía de infrarrojo de un

gran número de aniones inorgánicos han ido formando una idea bastante clara de los diversos factores que influyen sobre las vibraciones características de los mismos⁴³⁾⁷⁹⁾. Aparte de las modificaciones motivadas por el cambio de simetría del retículo cristalino, tiene especial interés la influencia que pueden ejercer los cationes sobre los valores de las vibraciones características de los aniones a los cuales acompañan.

Con este fin, en varias publicaciones recientes se ha tratado de correlacionar los desplazamientos de alguna de las frecuencias características de varios aniones inorgánicos con algunas propiedades intrínsecas de los cationes neutralizantes (electronegatividad, radios iónicos, carga nuclear efectiva); aunque a veces resultó bastante dificultoso encontrar explicaciones completas y precisas sobre los factores que determinan esa variación.

Para efectuar las correlaciones sobre la influencia que pueden tener los distintos cationes sobre un mismo anión, hemos elegido sustancias que tienen la misma estructura cristalina, de manera de descartar los restantes factores que puedan afectar las vibraciones del anión en cuestión.

Nuevamente se creyó conveniente elegir como parámetros de correlación, las constantes de fuerza del estiramiento CN en función de la electronegatividad de los cationes neutralizantes.

Las diferencias de masa de los iones no ha sido tenida en cuenta, pues ya ha sido demostrado por Weir y Lippincott⁷⁹⁾ que su influencia es muy escasa y prácticamente no determina ningún desplazamiento en las vibraciones características de los aniones.

Para el estudio comparativo se ha elegido, en primer lugar, la serie de nitroprusiatos cúbicos.

Los valores de las cargas nucleares efectivas y electronegatividades de los cationes neutralizantes, así como las frecuencias de vibración, constantes de fuerza y órdenes de enlace de cada uno de los compuestos presentados.

se tabulan a continuación:

Tabla MCVI

Cargas nucleares efectivas y electronegatividades de los cationes neutralizantes y frecuencias de vibración, constantes de fuerza y órdenes de enlace de cada uno de los nitroprusiados cúbicos hidratados.

compuesto	Z ef.	radio	elec- tron.	CN	K_f CN	N_{CN}
MnNpr. $2H_2O$	8,75	0,82	5,42	2173	17,97	2,97
FeNpr. $4H_2O$	9,40	0,78	6,38	2183	18,14	3,00
CoNpr. $6H_2O$	9,90	0,73	7,59	2190	18,26	3,06
NiNpr. $4H_2O$	10,40	0,68	8,84	2192	18,31	3,06
ZnNpr. $2H_2O$	11,25	0,74	8,18	2195	18,33	3,07

Una comparación similar a la anterior pudo establecerse con los pentacianonitrosilmanganatos (I) cúbicos, para ello se eligieron los mismos parámetros que en el caso anterior; los resultados fueron similares a los obtenidos con los pentacianonitrosilferratos (II), es decir, que hay un aumento progresivo de la frecuencia de estiramiento CN a medida que aumenta la electronegatividad del catión neutralizante.

Los correspondientes valores de las frecuencias de estiramiento, constantes de fuerza y órdenes de enlace se detallan en la tabla XCVII

Tabla XCVII

Frecuencia de estiramiento, constantes de fuerza y órdenes de enlace CN en los pentacianonitrosilmanganatos (I) cúbicos

	CN(cm^{-1})	K_f (CN) (mdyn/A)	N(CN)
$Fe_3Mnpr_2 \cdot 8H_2O$	2125	17,19	2,88
$Co_3Mnpr_2 \cdot 10H_2O$	2132	17,30	2,91

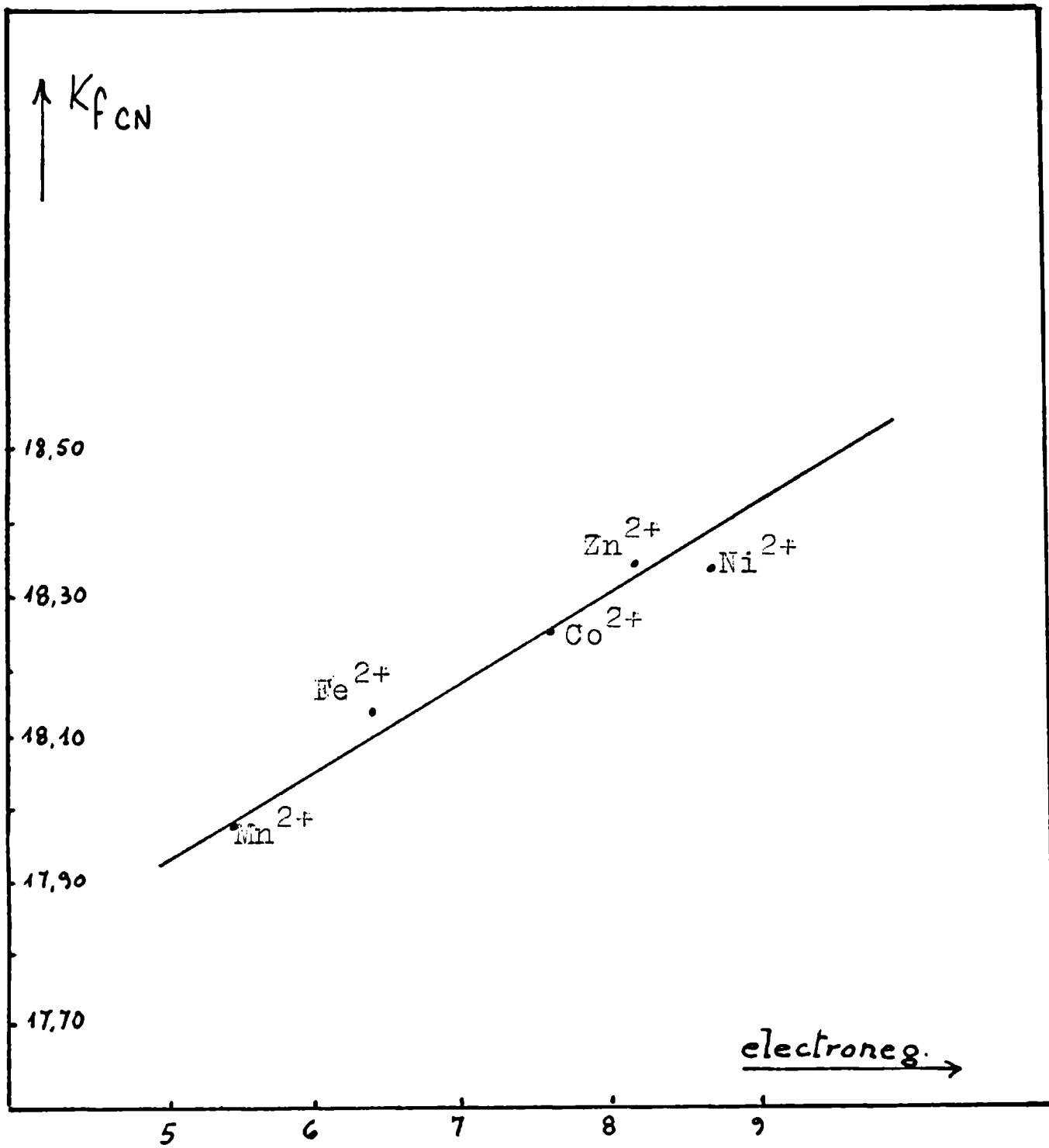


Figura N° 44 Variación de la constante de fuerza CN en función de la electronegatividad del contracación para las sales cúbicas del anión nitroprusiato.

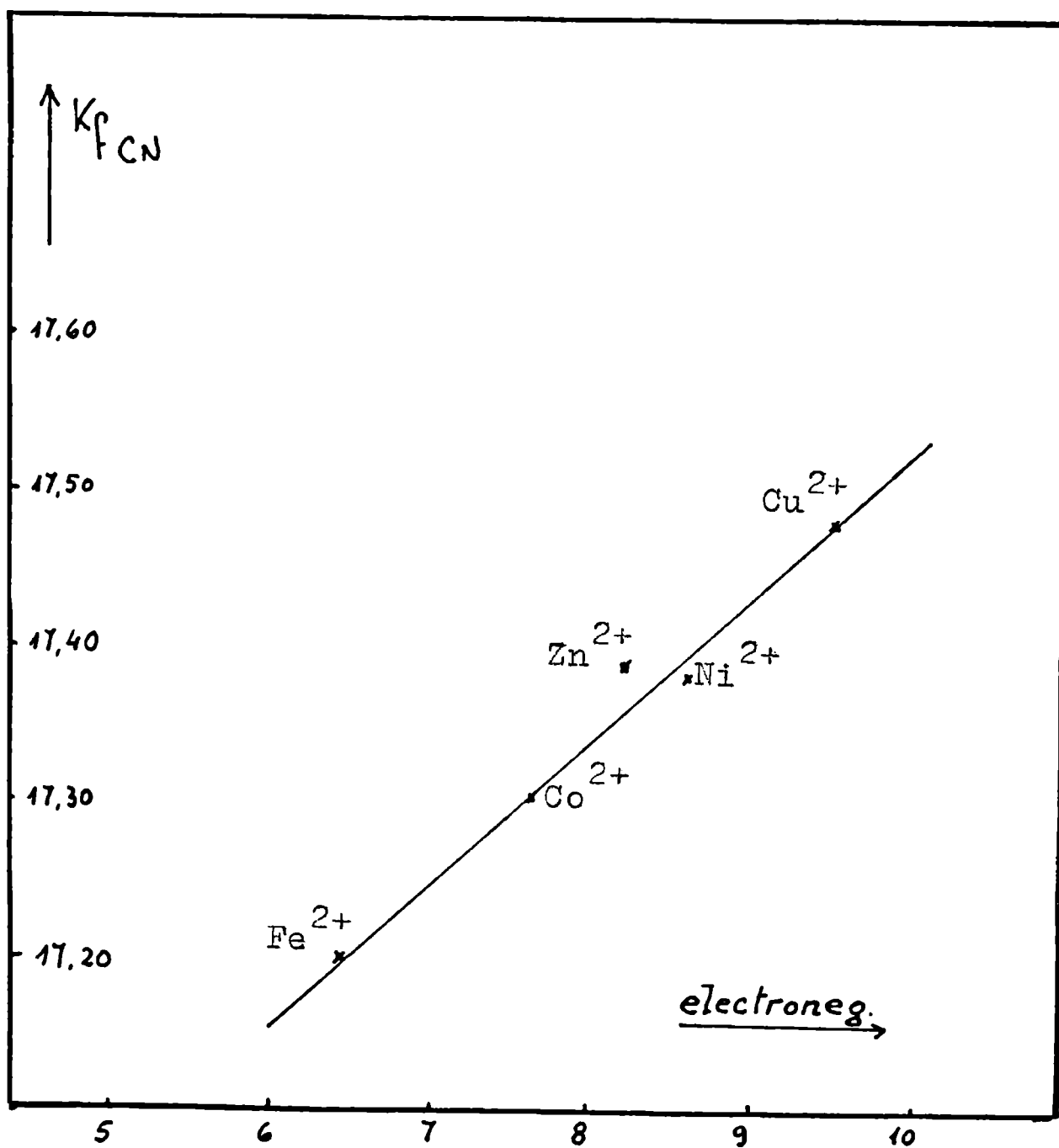


Figura N° 45 Variación de la cte. de fuerza CN en función de la electronegatividad del contracación para las sales cúbicas del pentacianonitrosilmanganato (I).

$\text{Ni}_3\text{Mnpr}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2136	17,37	2,92
$\text{Cu}_3\text{Mnpr}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2143	17,48	2,93
$\text{Zn}_3\text{Mnpr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2139	17,41	2,92

Esta misma secuencia también se cumple satisfactoriamente para los restantes pentacianonitrosilmetalatos.

Con respecto a la vibración de estiramiento NO se ha observado que en los pentacianonitrosilmetalatos cúbicos las variaciones que se producen al cambiar el catión neutralizante son muy pequeñas y discontinuas.

Para completar este estudio sobre la influencia de los cationes sobre la frecuencia de vibración características de los aniones de fórmula general $(\text{M}(\text{CN})_5\text{NO})^{n-}$, se ha elegido una serie de sales que forman algunos cationes pertenecientes a elementos representativos, ellos son potasio, rubidio y cesio con el anión nitroprusiato.

Como ya ha sido descrito en el capítulo II, los pentacianonitrosilferratos (II) de potasio, amonio y rubidio son isoestructurales, lo que justifica esta elección.

Nuevamente, en este caso, se ha elegido como parámetro en ordenadas, las constantes de fuerza de los estiramientos CN y NO calculadas según el modelo ya citado, mientras que en el eje de abscisas se ha representado alternativamente, en primer lugar, el radio iónico, tal como se ve en el gráfico (figura N° 46) y luego, en segundo lugar, la electronegatividad de los correspondientes cationes.

En el primer caso se ha incluido también al ión amonio.

En la tabla XCVIII se presentan los valores de los radios iónicos y carga nuclear efectiva y electronegatividades de los cationes ya mencionados y se dan las frecuencias de estiramiento de los correspondientes nitroprusiatos.

Las correlaciones pertinentes se presentan en las figuras 46 y 47

Figura N° 46

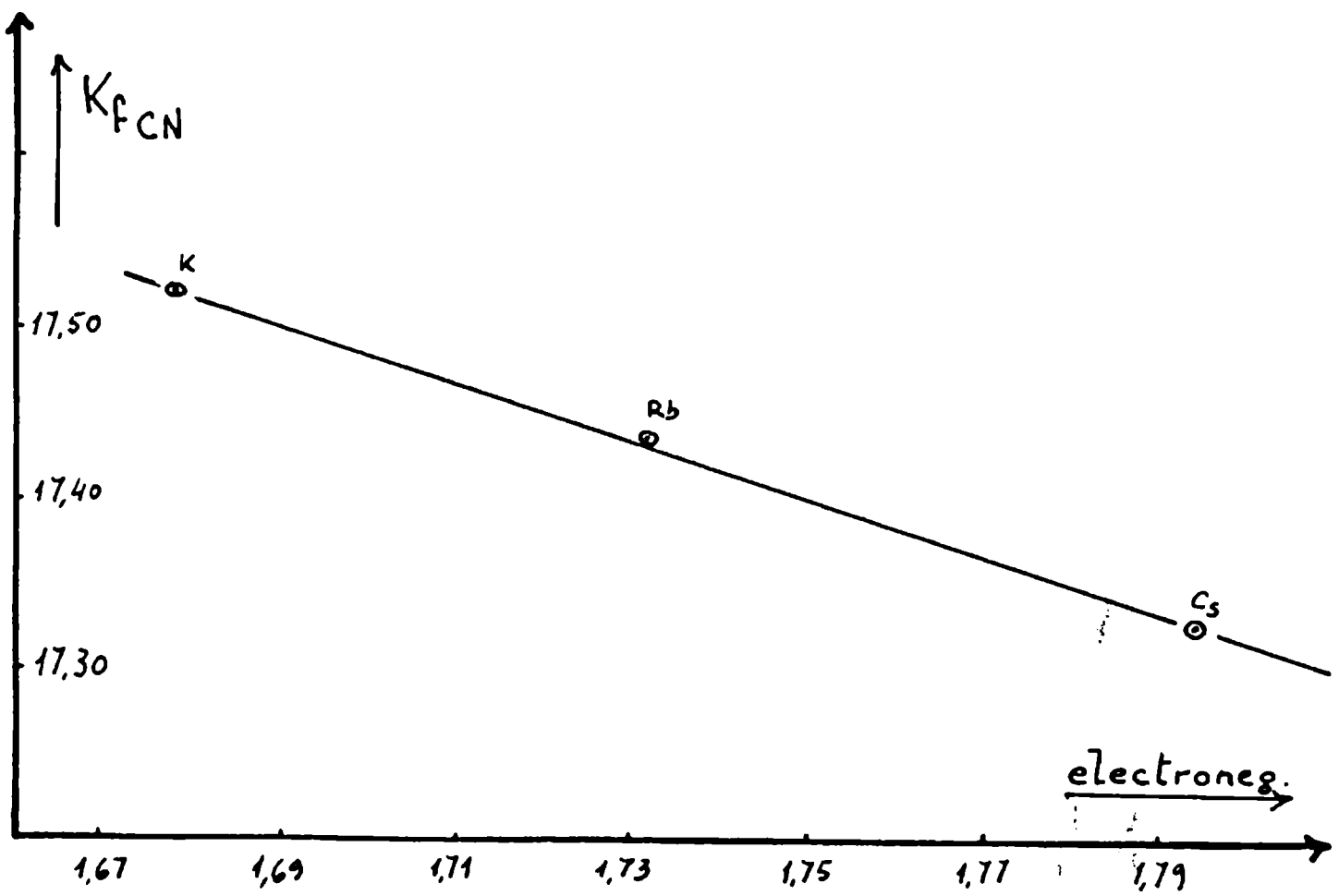
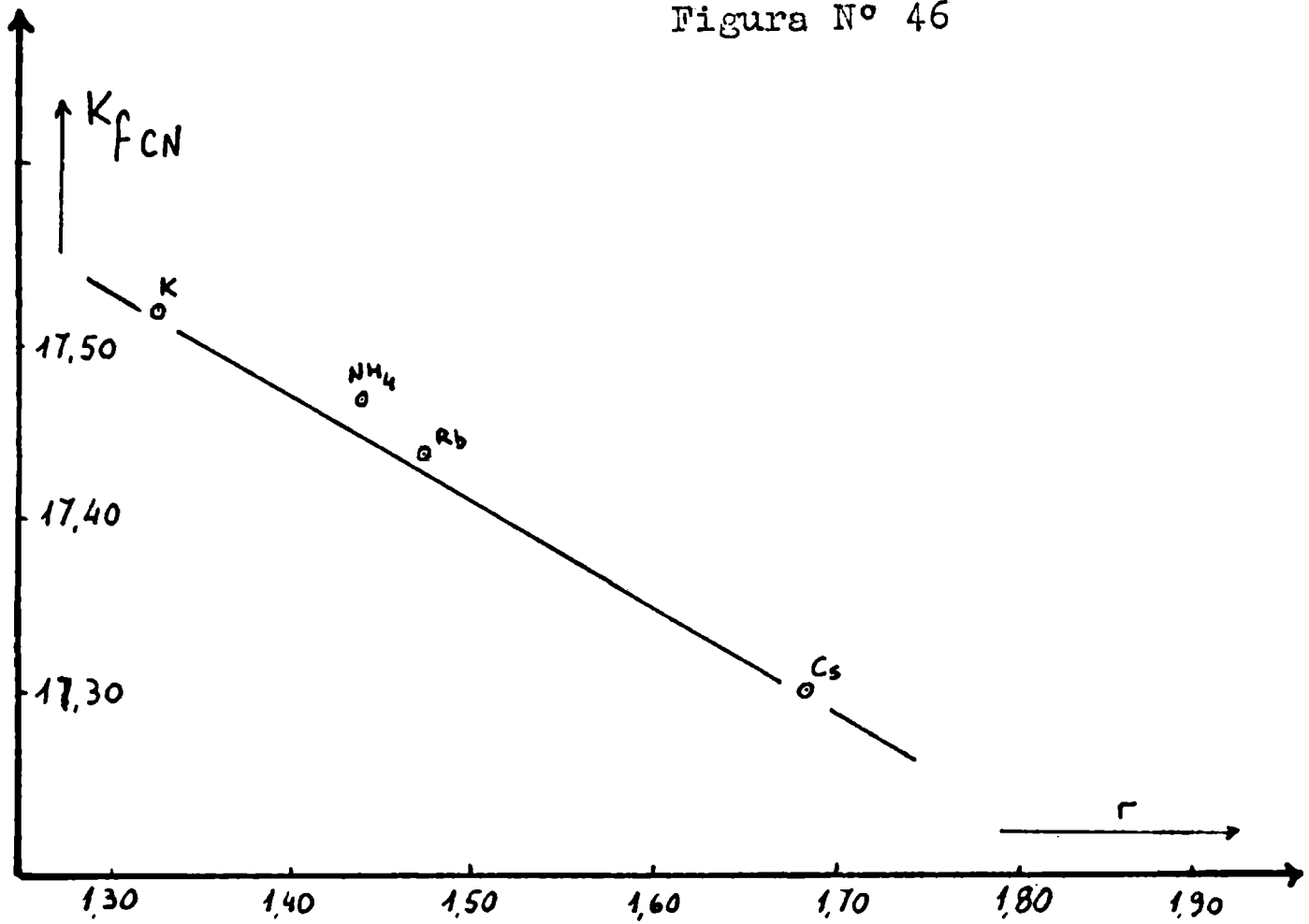


Figura N° 47

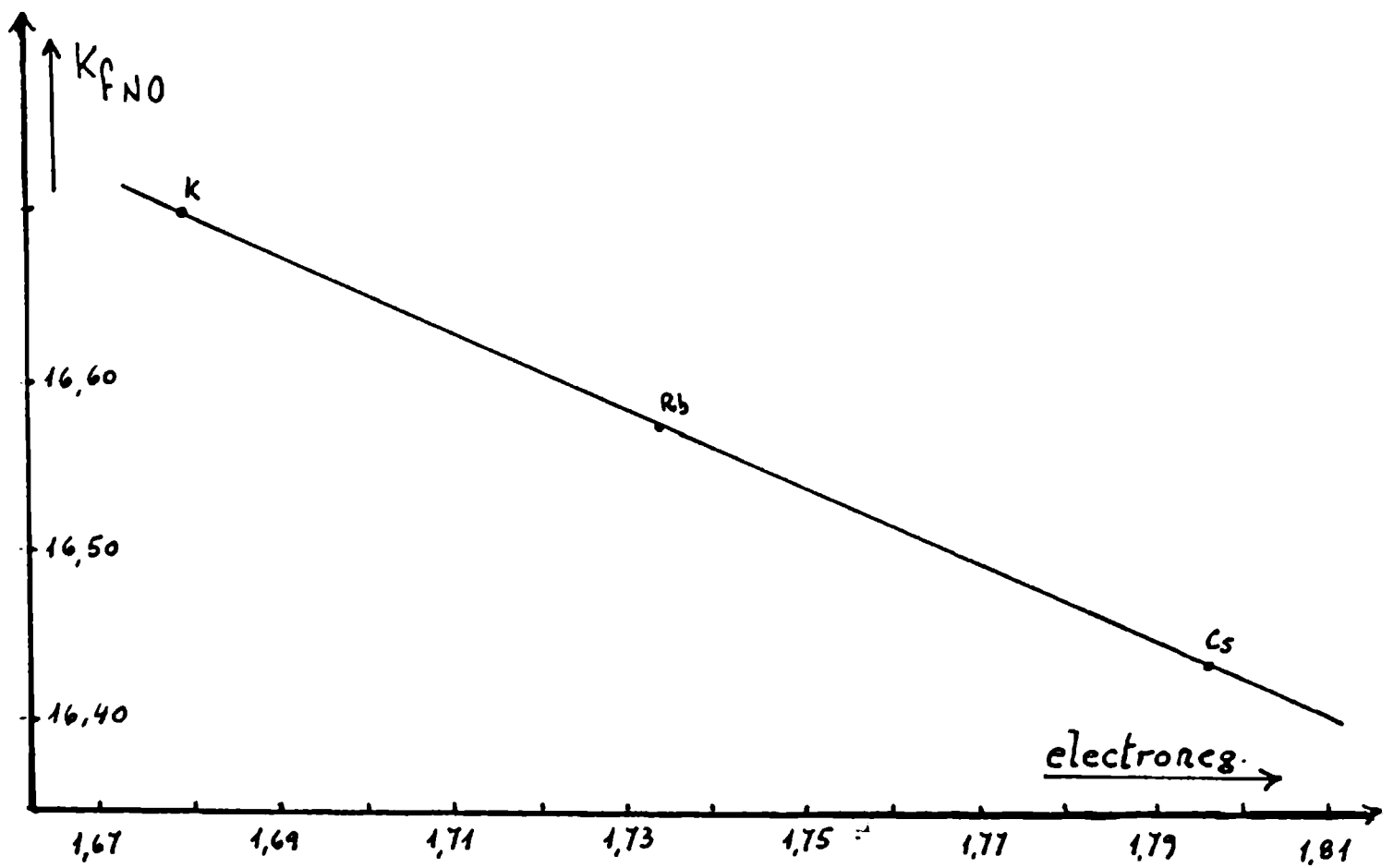
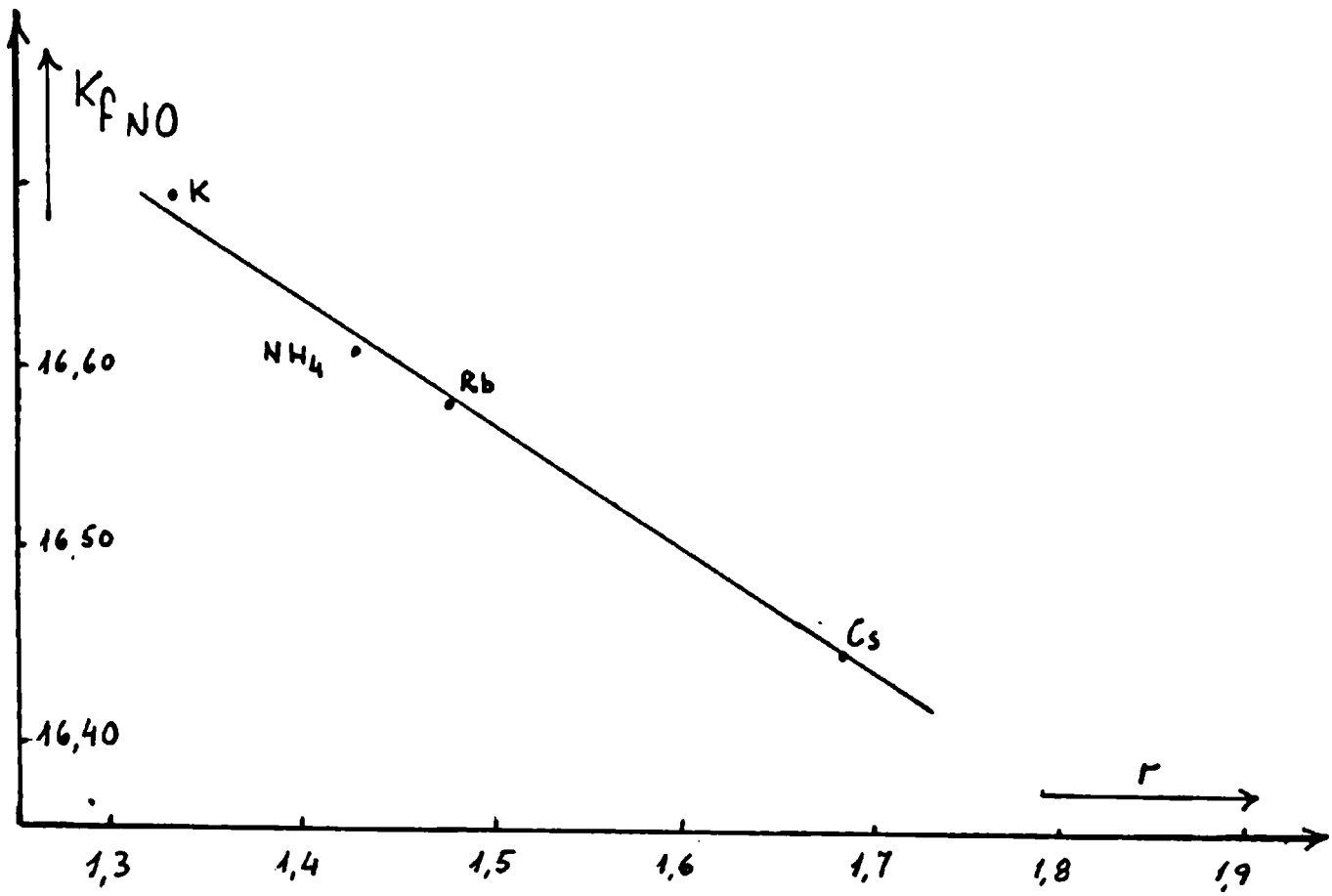


Tabla XCVIII

*/ Radios iónicos, carga nuclear efectiva y electronegatividades de los cationes y frecuencias de estiramiento y constantes de fuerza de los nitroprusiados alcalinos y de amonio

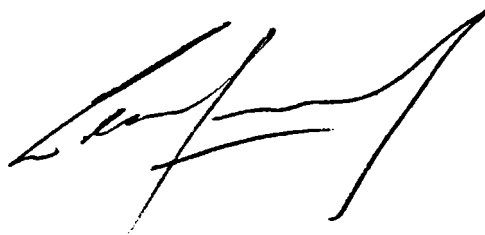
	K_2Npr	$(NH_4)_2Npr$	Rb_2Npr	Cs_2Npr
radio (Å) cation	1,33	1,44	1,48	1,66
carga nuclear efectiva	4,60	-	6,30	8,00
electroneg.	1,679	-	1,732	1,796
ν_{CN} (cm^{-1})	2145	2142	2140	2133
ν_{NO} (cm^{-1})	1942	1937	1936	1927
$K_F(CN)$ (mdyn/Å)	17,52	17,47	17,44	17,32
$K_F(NO)$ (mdyn/Å)	16,70	16,61	16,59	16,44

Tal cual se puede observar en la figura 39, en principio parece ser una norma general, cuando se trata de elementos representativos que el aumento de los radios catiónicos y de la electronegatividad produce un desplazamiento de las vibraciones características hacia frecuencias menores, evidentemente la estructura electrónica de los grupos CN y/o NO, especialmente este último, es influida notablemente por el campo eléctrico que crea el catión que lo acompaña, o sea que a medida que la carga nuclear efectiva del catión neutralizante aumenta los electrones del grupo NO son atraídos hacia el oxígeno, mientras que los del grupo CN lo hacen hacia el nitrógeno, y disminuyen, por lo tanto, las constantes de fuerza de los enlaces CN y NO.

Un ejemplo muy significativo de que el aumento del radio del catión desplaza la frecuencia de los estiramientos CN y NO hacia frecuencias menores es el del nitropru-

siato de tetraetilamonio cuyos valores ya fueron presentados; también hemos observado efectos similares en los nitroprusiados de otros cationes voluminosos, como por ejemplo los iones tetrafenilfosfonio y tetrafenilarsonio, cuyas frecuencias se detallan a continuación:

	ν CN (cm^{-1})	ν NO (cm^{-1})
$(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})$	2140 i 2125 f	1878 mf
$(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})$	2150 i 2132 f	1886 mf



BIBLIOGRAFIA

- 1.- L.V. Azaroff "Introduction to solids", Mc Graw Hill (1960).
- 2.- L.V. Azaroff y H.J. Burgor: "The power method in X-Ray crystallography", Mc Graw Hill, (1958).
- 3.- C.W. Bunn: "Chemical Crystallography", Clarendon Press (1961)
- 4.- F. Daniels, J.H. Mathews y J. J. Williams "Experimental Physical Chem. Mc Graw Hill (1961)
- 5.- International Tables for X-Ray Crystallography "Vol I Kynoch Press, Birmingham, (1961).
- 6.- F. Tarte: Etude Experimental et Interpretation du Spectre IR des Silicates et des Germanates "These d'agregation de l'Enseignement Supérieur, Lieja (1965)
- 7.- C.F. Bell y K.A. Lott: "Un esquema moderno de la Química Inorgánica", Ed. Alhambra 1^{ed} (1969)
- 8.- W. Wendlant y H. Hecht: "Reflectance Spectroscopy" Ed. J. Wiley (1966).
- 9.- R.S. Halford J. Chem Phys. 14, 8 (1946)
- 10.- S.S. Mitra y R.G. Grelisse: "Progress in IR Spectroscopy" Vol II (1964).
- 11.- E. Steger y W. Schmidt: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 68, 102 (1964).
- 12.- E.J. Baran: Tesis Doctoral, La Plata (1967).
- 13.- S. Bhagavantam y T. Venkatarayudu: Proc. Roy. Soc. 130A, 259 (1931).
- 14.- S. Bhagavantam y T. Venkatarayudu: Proc. Indian Acad. of Sci. 9A, 224 (1939).
- 15.- A. Sabattini; Inorg. Chem, 6, 1756 (1967)
- 16.- E.V. Zappi: Trat. de Quím. Org. Tomo I, pág 30, Ed Ateneo (
- 17.- T. Manoharan y H.B. Gray: Inorg. Chem. 5, 823 (1966)
- 18.- K.A. Hoffman: Liebigs An. Chem. 312, 1, (1900).
- 19.- F.E. Raurich-Sas: Anales Soc. Esp. Fis. y Quím, 34, 419 (1936)
- 20.- E.J. Baran y A. Müller: Z. Anorg. allg. Chem, 368, 144 (1969)
- 21.- J. Haberditzl, K.D. Schleinitz y H. Bartel. Z. Naturforschg. 236, 891 (1968)
- 22.- D.J. Kenney, T.P. Flynn y J.B. Gallini: J. Inorg. nucl. Chem. 20, 75 (1961)
- 23.- E.J. Baran, A Müller y N. Weinstock: Anales Asoc. Quím. Arg., en prensa.
- 24.- R. Nast y K. J. Krüger; Z. Anorg. allg. Chem. 341, 189 (1965)

- 25.- H. Joinstock, Diplom-Arbeit, Göttingen (1970).
- 26.- E.J. Baran y A. Müller, Angew. Chem. 81, 909 (1969).
- 27.- L. Cambi y L. Szegő: Gazz. Chim. Ital. 38 (1928).
- 27.- L. Cambi y L. Szegő: Chem. Abstr. 22 (1928) 272 i.
- 28.- I.H. Kolthoff y P.E. Toren: J. Am. Chem. Soc. 75, 1197 (1953)
- 29.- P.A. Rock y J.W. Swinchart: Inorg. Chem. 5, 1078 (1966).
- 30.- J.W. Swinchart Coord. Chem. Rev. 2, 1043 (1963).
- 31.- H.E. Williams: "Cyanogen Compounds" Ed. E Arnold 2^a Ed (1968)
- 32.- E.F. Herington y J. Kynaston: J. Chem. Soc. 3555 (1955)
- 33.- B. Jesowska, J. Trzebiatowska y Ziolkowski: Duul. Acad. Pol. Ser. Chim. 12, 503 (1946)
- 34.- P. Manoharan y J. Hamilton Inorg. Chem 2, 1043 (1963).
- 35.- F. Miller y C.H. Wilkins Anal. Chem. 24, 1253 (1952).
- 36.- J. Lewis, R. Irwing y G. Wilkinson J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 32 (1958).
- 37.- F. Cotton, R. Monchamp, R. Henry y R. Young J. Inorg. nucl. Chem. 10, 28 (1959).
- 38.- G. Bor J. Inorg. nucl. Chem. 17, 174 (1961).
- 39.- L. Tosi y J. Danon Inorg. Chem. 3, 150 (1964).
- 40.- R. Khanna, C. Brown y L. Jones: Inorg. Chem. 8, 150 (1969).
- 41.- L. Tosi: Spectrochimica Acta, 26A, 1675 (1970).
- 42.- L. Tosi. CR Acad. Sci. Paris 1270, 668 (1970).
- 43.- K. Nakamoto: "IR Spectra of Inorg. and Coordination Compounds", Ed John Wiley (1963).
- 44.- D.J. Miller y D. Watson: J. Chem. Soc. 1369 (1957).
- 45.- J. Griffith, J. Lewis y G. Wilkinson: J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 38 (1958).
- 46.- T.S. Khodaskova y G. Bekii Zh. Strukt. Khim 1, 151 (1960).
- 47.- J.B. Ayers y J. Jaggner: J. Inorg. nucl. Chem. 31, 2045 (1969)
- 48.- D. Dows, A. Kaim y J. Hilmarth: J. Inorg. nucl. Chem 21, 33 (1961).
- 49.- G. Enshwiller Compl. rend. 238, 1414 (1954).
- 50.- P. Manoharan y H. Gray J. Am. Chem. Soc. 87, 3340 (1965).
- 51.- L. Orgel "Introducción a la Quím. de los elem. de transición", Ed Reverté (1964).
- 52.- L. Orgel J. Chem. Phys. 23, 1004 (1955).

- 53.- F. Cotton y G. Wilkings: "Advanced in Inorg. Chem.
Ed. J. Wiley and sons, (1966).
- 54.- R. Drago : "Physical Methods in Inorg. Chem" Ed. Reinhold
3^a Ed. (1967)
- 55.- G. Brauer: "Química Inorgánica Prop." Ed. Reverté (1958).
- 56.- G. Schlessinger: "Inorg. Laboratory Preparations". Chem.
Publ. (1962).
- 57.- N. G. Vanneberg y A. Tullberg: Acta Chem. Scand. 20(4),
1179 (1966).
- 58.- Wykoff: (Crystal Structures, 2^a ed. vol III Interscience
págs. 344, 377, 382, 683/7, 713, 758 y 797.
- 59.- A. K. van Beyer: Rec. Trav. Chem. Phys. Bas. 57, 1259 (1938).
- 60.- H. Weiser, W. Milligan y J. Bates J. Phys. Chem. 46, 99
(1942).
- 61.- Advances in Inorg. Chem. and Radiochemistry, 8, 82 (1966).
- 62.- I. Nagakawa y D. Schimanouchi: Spectrochimica Acta 20,
429, (1964).
- 63.- A. Lüdi y H. Güdel: Helvetica Chimica Acta, 51, 2006 (1968).
- 64.- G. Pagliani, A. Poletti y A. Santucci: J. Mol. Structure
8, 63 (1971).
- 65.- W. Griffith, J. Lewis y G. Wilkinson: J. Chem. Soc. 872
(1959).
- 66.- J. Burgess, B. Goodman y J. Raynor: J. Chem. Soc. 501 (1968)
- 67.- D. Bustin, J. Earley y A. Vlcek : Inorg. Chem, 8, 2053 (1969).
- 68.- J. Spencer y R. Myers J. Am. Chem. Soc, 86, 522, (1964).
- 69.- J. Enemark, M. Quinby, L. Reed, M. Steuck y K. Walthers:
Inorg. Chem. 9, 2397 (1970).
- 70.- F. Gans, A. Sabattini, L. Sacconi. Inorg. Chem. 3, 1772 (1964).
- 71.- N. G. Vanneberg Acta Chem. Scand. 20, 1571/6 (1966).
- 72.- B. Jesowska, J. Trzebiatowska, Ziolkowski y N. Wojerichows-
ki Bull. Acad. Pol. Sci. Chem. Vol XI (1963)
- 73.- A. Wells : "Structural Inorg. Chem" Clarendon Press
Oxford N° 10 (1962)
- 74.- R. Riganonti Gazz. chim. ital. 67, 137 (1937); 68, 303 (1938).
- 75.- H. Siebert: "Anwendungen der Schwingungsspektroskopie
in der Anorganischen Chemie. Ed Springer
(1966).
- 76.- A. Allred y E. Rechow: J. Inorg. nucl. Chem. 5, 264/9 (1958).
- 77.- G. Burns J. Chem. Phys. 41, 1521 (1964).
- 78.- J. C. Slater Phys. Rev. 36, 57 (1930).

- 79.- C. Weir y E. Lippincott : J. Res. NBS 65A, 173 (1961).
- 80.- W. Scott "Standard Methods of Chemical Analysis 5th Ed.
Ed. Van Nostrand (1939).
- 81.- W. Rieman, J. Neuss y B. Naiman "Análisis Cuantitativo,
Ed. Del Atlántico (1960).
- 82.- R. Scholder y G. Sperka : Z. Anorg. allg. Chem. 285, 49 (1956).
- 83.- R. Scholder, D. Fiscerr y E. Jeterstrand: Z. Anorg. allg. Chem.,
277, 234 (1954).
- 84.- E. Wilson, J. Decius y F. Cross: "Molecular Vibrations.
Ed. Mc Graw Hill (1955).
- 85.- R. Carter y C. Bricker. Spectrochim. Acta 27, 825 (1971).
- 86.- G. Pimentel y A. Mc Clellan: "The Hydrogen Bond" Ed.
Freeman and comp. (1960).
- 87.- G. Zundel: Angew. Chem. internat. Cap III - 8, 499 (1969).
- 88.- V. Flotnikov y D. Shigorin: Zh. Fiz. Khim. 39(10) 2608 (1965)
- 89.- A. J. Sacker y T. Shulgin: J. Am. Chem. Soc. 80, 5358 (1958).
- 90.- L. Jones: J. Chem. Phys 36, 1209 (1962).
- 91.- L. Bertsch y H. Habgood J. Chem. Phys 67, 1621 (1963).
- 92.- M. Holzbecher, O. Knop y H. Falk - Can. J. Chem. 49, 1413 (1971).
- 93.- S. Zhdanov, A. Kiselev y V. Lygin y T. Titova: Dokl. Akad.
Nauk. SSSR 150, 584 (1963).
- 94.- V. N. Abranov, A. Kiselev y V. Lygin; Russ. J. Phys. Chem.
39, 60 (1965).
- 95.- Lüttke y R. Mecke Z. Electrochim 53, 241 (1949); Z. Physik
Chim, 196, 56, (1950).
- 96.- Handbook of Chemistry and Physics, Ed R. C. Weast Co Cleve-
land 1970/1.
- 97.- D. Schimanouchi y I. Nagakawa: Spectrochim. Acta, 18, 89
(1962).
- 98.- D. James y M. J. Nolan: "Progress in Inorg. Chem." Vol 9,
pág 262 Interscience, N. York (1968).
- 99.- M. Chamberlain y F. Greene : J. Inorg. nucl. Chem. 25, 1471,
(1963).
- 100.- B. Figgis y J. Lewis: "Progress in Inorg. Chem." 6, 37
(1964).
- 101.- F. Gans, A. Sabatini y L. Sacconi: Coord. Chem. Rev. 1,
187/91 (1966).
- 102.- A. I. Finkelstein Opt u Spekt. 3, 82 (1957).
- 103.- Y. F. Varshni y S. S. Mitra: Indian J. theoret. Physics
2, 179 (1955).

- 104.- A.Ludi y R.Hüge Helv.Chim.Acta 51, 349 (1968).
- 105.- A.B.Lever. "Inorganic Electronic Spectroscopy",
Ed. Elsevier Publ. Company (1968).
- 106.- D.Shriver, S.Shriver y S.Anderson: Inorg.Chem. 4, 725 (1965).
- 107.- C.Jørgensen: "Absorption Spectra and Chemical Bonding
in Complexes. Ed. Addison Wesley Inc. (1962).
- 108.- A.W.Baber y T.Shulzgi: J.An.Chem.Soc. 80, 5338 (1958).
- 109.- M.Baraton J.Mol.Structure, 10, 231 (1971).
- 110.- D.Shriver. Structure and Bonding, 1, 32 (1966)
- 111.- E.Miki, S.Kubo, H.Mizumachi, T.Ishimori y H.Okuno:
Bull.Chem.Soc.Japan, 44, 1042 (1971).
- 112.- A.Poletti, A.Santucci y G.Palianti: Spectrochim.Acta
27A, 2061 (1971).
- 113.- A.Sabattini y L.Saccani: J.An.Chem.Soc. 86, 17 (1964).
- 114.- W.Hamilton y J.Ibers: "Hydrogen bonding in solids"
Ed. J.A.Benjamin, N.York (1968).
- 115.- T.Miyazawa: Bull.Chem.Soc.Jap. 39, 202 (1961).
- 116.- G.Sartori y C.Furlani J.Inorg.nucl.Chem. 8, 119 (1958).
- 117.- G.Brun Rev.Chim.min. 5, 823, (1968).
- 118.- D.M.Adams y J.Reynolds: "Advanced Practical in Inorganic
Chemistry. Ed J.Wiley and sons
(1965).
- 119.- H.Siebert y H.Eysel : J.Mol Struct. 4, 29 (1969).
- 120.- H.Knesz, R.Bau, D.Hendricksen y J.Smith: J.An.Chem.Soc.
89, 2844 (1967).
- 121.- A.Kiselev y V.Lygin "Infrared Spectra of Adsorbed
Species". Ed. L.H.Little L. (1966).
- 122.- G.Herzberg: "Molecular Spectra and molecular structure,
re, pág 229 (1954).
- 123.- D.J.Robinson: J.Chem Phys. 39, 3430 (1964).
- 124.- E.Catalan y D.Milligan: J.Chem.Phys. 30, 45 (1959).
- 125.- J.Glasel J.Chem.Phys. 33, 252 (1960).
- 126.- R.Redington y J.Milligan: J.Chem.Phys. 37, 2162 (1962);
39, 1276 (1963).
- 127.- H.Hopkins, R.Curt y K.Fitzer J.Chem.Phys. 48, 2959
(1968).
- 128.- M.Van Thiel, E.Becker y G.Pimentel : J.Chem.Phys.
27, 486 (1957).
- 129.- T.Miyazawa : Bull.Chem.Soc.Japan, 34, 202 (1961).
- 130.- A.Tursi y E.R.Nixon: J.Chem.Phys. 52, 152 (1972).

- 131.- J.Fox y A.Martin: Proc.Roy.Soc.London A174,234 (1940).
- 132.- A.Burneau y J.Carset: J.Chim.Phys. 142 (1972).
- 133.- L.Magnussen: J.Phys.Chim. 74.4221 (1970).
- 134.- D.Glew y N.Rath: Can.J.Chem. 49,837 (1971).
- 135.- V.Abramov,A.Kislov y V.Lygin. Russ.J.Phys.Chim.39,
60 (1965).
- 136.- A.Schiffer y P.Horning J.Chem.Phys,49,4150 (1968).
- 137.- K.Fajans y G.Jaes Z.Physik 23, 1 (1924).
- 138.- P.Cross,J.Dunham y P.Leighton: J.An.Chem.Soc.59,1134
(1937),
- 139.- L.Gentil,J.Olabe,E.Baran y P.Aymonino, en preparaci6n.
- 140.- S.Meshitsuka,H.Takahashi y K.Higasi :Bull.Chem.Soc.
Japan 44,3255(1971).
- 141.- A.Tursi y E.Nixon. J.Chem.Phys.52,1521 (1970).
- 142.- Y.Kyogaku: Nippon Kagaku Zasshi,81,1648 (1960).
- 143.- A.Hagler,H.Schiraga y G.Hamethy :J.Phys.Chem.76,
3229 (1972).
- 144.- T.Luck y W.Ditter: J.Mol.Structure, 1,339(1967/8).
- 145.- B.Mikhailov y V.Zolotarev :Strukt.Rel.Vody Zhivon
Organizme,43 (1968).
Chem.Abst.72,16974t(1968).
- 146.- G.Halrafen: J.Chem.Phys. 40,3249 (1964).
- 147.- J.Chidambaram,A.Sequeira y S.Sikka:J.Chim.Phys. 41,
3613 (1964).
- 148.- D.Wood y K.Hassau :J.Chem.Phys. 47,2220 (1967).
- 149.- S.Andreev y T.Balicheva: Dokl.Akad.Nauk.SSR, 148,
86 (1963).
- 150.- H.Hartmann y H.L.Sahlf6r: Z.phisik Chem,197,116
(1951).
- 151.- S.Higuchi,Sci,Rep,Tokyo Univ.12,359(1924).
- 152.- J.Lecombe,Handbuch der Physik,Ed S.Flügge,Vol LXVI,
pág 694 (1958).
- 153.- J.Lecombe: J.Chim.Phys 50,653 (1953).
- 154.- W.C.Mc.Cabe,S.Subramanian y H.Fisher; J.Phys.Chim.
74,4360(1970).
- 155.- S.Ikawa y S.Maeda: Spectrochim.Acta,24A,655 (1968).
- 156.- J.Lecombe: Handbuch der Physik,Ed, S.Flügge,VolLXVI,
pág 671/700.
- 157.- L.Gentil,ALanfranconi,E.Varetti,E.Baran,J.Alv6rez
y P.J. Aymonino: en preparaci6n.