

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



PREPARACION Y PROPIEDADES DE ALGUNOS
TETROXOMETALATOS



Enrique José Baran

1 9 6 7

Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Química y Farmacia

PREPARACION Y PROPIEDADES DE ALGUNOS
TETROXOMETALATOS

Enrique J. Baran

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

A mis queridos padres :

Como modesto reconocimiento por su constante
aliento, comprensión y afecto.

Deseo dejar constancia de mi profundo y sincero agradecimiento al Director de este trabajo, el Prof. Dr. Pedro J. Aymonino, no sólo por su inestimable ayuda, constante preocupación y entusiasta aliento durante la ejecución del mismo, sino también por su influencia decisiva en mi formación universitaria, la que siguió con incansable dedicación e interés prácticamente desde sus comienzos.

Además quisiera expresar mi reconocimiento y gratitud a las siguientes personas e instituciones:

Al Sr. Director del Instituto Superior de Investigaciones Prof. Dr. Hans J. Schumacher y al Sr. Director del L.E.M.I.T. Prof. Dr. Pedro J. Carriquiriborde, cuya amabilidad y generosidad nos permitió el acceso al instrumental de esos Institutos, necesario para llevar a feliz término este trabajo; al Sr. Prof. Dr. César R. Martelezzi y al Dr. Adrián Iñiguez, quienes me iniciaron en las técnicas experimentales de la difracción de rayos X; al Sr. Zelik Zaretzky, de Cerámica Ind. Haedo, quien gentilmente nos facilitó diversas piezas de material refractario para efectuar las reacciones a altas temperaturas; a mis compañeros de la Cátedra de Química Inorgánica quienes constantemente me brindaron su ayuda y aliento.

Por último deseo agradecer a las autoridades de la Facultad de Química y Farmacia y de la Universidad Nacional de La Plata por las Becas, de Iniciación y Perfeccionamiento, que me fueron acordadas oportunamente y que me permitieron dedicarme por entero a la realización de este trabajo.

I N D I C E

INTRODUCCION pág. 1

PRIMERA PARTE

Generalidades

- 1.- Estudio vibracional de iones y moléculas tetraédricas y pseudo tetraédricas..... pág. 3
- 2.- Sobre las técnicas experimentales " 15

SEGUNDA PARTE

Preparación y Propiedades de algunos tetroxometalatos

Capítulo I : Ortovanadatos

- 1.- El espectro de IR del pentóxido de vanadio pág. 18
- 2.- Los ortovanadatos de los elementos alcalino-térreos " 20
- 3.- El ortovanadato de plomo " 29
- 4.- Los ortovanadatos de níquel y cinc . " 30
- 5.- Los ortovanadatos de los lantánidos livianos y el ortovanadato de itrio. " 33
- 6.- Observaciones sobre los espectros de IR de los ortovanadatos de sodio y potasio..... " 45

Capítulo II : Cromatos

- 1.- Cromatos (VI)
 - a) Cromato (VI) de potasio.....pág. 48
 - b) Cromato (VI) de talio " 48
 - c) Cromato (VI) de plata " 50
 - d) Observaciones sobre los espectros de IR de los cromatos de sodio tri y tetrahidratados " 53

e) Cromato (VI) de magnesio heptahidratado	pág.	54
f) Cromato (VI) de calcio	"	55
g) Cromato (VI) de bario	"	55
h) Cromato (VI) de estroncio.....	"	57
i) Cromato (VI) de plomo	"	58
2.- Cromatos (V)		
a) Cromato (V) de bario	"	59
b) Cromato (V) de estroncio	"	61
c) Cromato (V) de calcio	"	61
d) Propiedades de los cromatos(V)	"	62
e) Estructuras cristalinas de los cromatos (V)	"	62
f) Espectros de IR	"	63
g) Observaciones sobre el espectro de IR del CrO_4^{2-}	"	65

Capítulo III : Manganatos

1.- Generalidades	Pág.	66
2.- Los manganatos de bario:		
a) Permanganato de bario	"	67
b) Manganato (VI) de bario	"	74
c) Manganato (V) de bario	"	80
3.- Los manganatos de estroncio:		
a) Permanganato de estroncio trihidratado	"	86
b) La descomposición térmica del permanganato de estroncio. El manganato (VI) de estroncio ..	"	90
c) El manganato (V) de estroncio.	"	91
d) El compuesto $\text{MnO}_4\text{Sr}_2\text{OH}$	"	91
4.- Los permanganatos de potasio, rubidio y cesio		
"	"	98
5.- El manganato (VI) de potasio y los productos de la descomposición térmica de los permanganatos de potasio, rubidio y cesio		
"	"	100

6.- Los permanganatos de plata y de cobre.....	pág. 105
7.- Los permanganatos hexahidratados de magnesio, cinc, níquel y cadmio	" 110
8.- El permanganato de hexaminocobalto(III) "	115
9.- El permanganato de amonio	" 120
10.- El manganato (V) de sodio	" 130
11.- Observaciones sobre los manganatos (V) y (VI) de calcio y de plomo	" 132

Capítulo IV: Ferratos (VI)

1.- El ferrato (VI) de potasio	pág. 134
2.- Observaciones sobre los espectros de IR y las estructuras cristalinas de los ferratos (VI) de estroncio y bario.....	" 138

TERCERA PARTE

Conclusiones generales

<u>Capítulo I</u> : Discusión de las relaciones que pueden es- tablecerse entre los espectros de IR y la estructura cristalina de los compuestos estudiados	pág. 139
--	----------

<u>Capítulo II</u> : Observaciones sobre las relaciones que pueden establecerse entre las frecuen- cias de vibración y las estructuras elec- trónicas de los tetroxoaniones	" 147
--	-------

<u>Capítulo III</u> : Observaciones sobre la relación de fre- cuencias ν_1/ν_3	" 156
---	-------

<u>Capítulo IV</u> : Estado de la influencia que ejercen los cationes sobre las vibraciones caracte- rísticas de los aniones:	
---	--

- 1.- Observaciones acerca de la influencia que ejercen los cationes sobre las vibraciones características de algunos oxoaniones inorgánicos derivados de los elementos representativos pág.160
- 2.- Observaciones acerca de la influencia que ejercen los cationes sobre las vibraciones características de algunos de los tetroxoaniones estudiados " 170

APENDICES

- Apendice I: Cálculo de las cargas nucleares efectivas. Pág. 175
- Apéndice II: Los espectros de IR de los sulfatos de plata y de talio (I) " 178
- Apendice III: Determinación de los datos cristalográficos del ortovanadato de samario " 182
- Apéndice IV: Métodos analíticos empleados " 189

Bibliografía " 193

I N T R O D U C C I O N

En los últimos años han sido publicados numerosos trabajos en el campo de la espectroscopia de IR de sólidos inorgánicos pero prácticamente la mayoría de ellos están dedicados al estudio de compuestos derivados de los elementos representativos de la tabla periódica (sulfatos, nitratos, boratos, percloratos, etc.), de manera que se consideró de interés realizar un estudio más detallado sobre compuestos derivados de los elementos de transición. Con el objeto de delimitar y en cierto modo sistematizar la tarea, se resolvió dedicar especial atención a algunos oxoaniones de estructura tetraédrica derivados de los elementos vanadio, cromo, manganeso y hierro. El motivo de esta elección reside fundamentalmente en el hecho de que en estos compuestos los iones se encuentran aislados y no formando encadenamientos o grupos más complejos, como sucede para otros tipos de coordinación. Por otro lado, como los recursos experimentales disponibles no nos permitían el estudio de la zona de bajas frecuencias (menores de 400 cm^{-1}) quedaba eliminada prácticamente la posibilidad de incluir en este trabajo iones, en los que el metal se encuentra coordinado octaédricamente, y que se presentan también frecuentemente en los metales considerados. Además, varios de los tetroxoaniones ofrecían un interés particular desde el punto de vista preparativo, ya que en las últimas décadas se han logrado obtener diversos compuestos en los que el metal central o núcleo del anión complejo se presenta en estados de oxidación poco frecuentes.

Para algunas de las sustancias que interesaban fue necesario poner a punto técnicas de preparación que estaban descritas en la literatura en forma muy poco explícita. En ciertos casos se ensayaron algunos métodos nuevos para aumentar la pureza y obtener mejores rendimientos.

El estudio de los espectros de IR, que en casi todos los casos permitió determinar el origen de las diversas bandas de absorción que aparecen en los mismos, aportó al mismo tiempo la información necesaria para establecer algunas otras relaciones entre los compuestos estudiados. Fundamentalmente interesaba comprobar el efecto que ejercen sobre las vibraciones de estiramiento metal-oxígeno factores tales como la naturaleza, el

el anión complejo; como asimismo determinar de qué forma los cationes afectan las vibraciones características de los aniones a los cuales acompañan.

Por otro lado, como para interpretar los espectros de IR es indispensable conocer la estructura cristalina de los compuestos preparados, fue necesario obtener los respectivos diagramas de polvo (Debye-Scherrer) de todos ellos, para confirmar aquellas estructuras que ya eran conocidas y cuando este no era el caso, tratar al menos de determinar el grupo espacial y de establecer relaciones con compuestos estructuralmente vinculados. En algunos casos, se llegó a realizar un estudio cristalográfico más completo para determinar, inclusive, los parámetros de la celda unitaria.

Como complemento a estos estudios, se trató de aclarar algunos tópicos sobre los que existen datos discrepantes en la literatura (la termólisis del permanganato de bario, la estructura cristalina de los ortovanadatos de itrio y lantano, los espectros de IR de algunos manganatos alcalinos, etc.) procurando, en lo posible, dilucidar tales contradicciones.

Para lograr un mejor ordenamiento en la exposición de los resultados obtenidos, hemos dividido la presentación del trabajo en tres partes. En la primera, se hacen algunas consideraciones de carácter general sobre los problemas que se plantean en el estudio e interpretación de los espectros vibracionales de sólidos inorgánicos y se ofrece una visión panorámica sobre las técnicas experimentales corrientemente usadas. En la segunda parte se describen y discuten los métodos de preparación y las propiedades de las sustancias estudiadas, dándose particular importancia a las estructuras cristalinas y a los espectros de IR que son discutidos en detalle en cada caso.

Por último, la tercera parte está dedicada a efectuar una serie de discusiones comparativas basadas en los resultados obtenidos en la segunda sección.

PRIMERA PARTE

GENERALIDADES

1.- Estudio vibracional de iones y moléculas tetraédricas y séúdotetraédricas.

Dado que en este trabajo nos hemos de ocupar esencialmente del estudio de tetroxoaniones y fundamentalmente de la interpretación de sus espectros de absorción en el IR, haremos en primer lugar breves consideraciones sobre las vibraciones del tetraedro aislado y luego discutiremos las modificaciones que deben introducirse en estos razonamientos para poder interpretar los espectros en los casos reales, en los que el anión tetraédrico ya no se encuentra aislado, sino ubicado en un cristal y sometido a interacciones con los otros iones que componen la red.

Elementos de simetría del tetraedro: Para poder aplicar los métodos usuales de la teoría de grupos en el estudio de vibraciones moleculares, comenzaremos por describir los elementos de simetría que posee el tetraedro:

- 1) Planos de simetría: posee seis, cada uno de los cuales contiene a tres de los cinco átomos.
- 2) Ejes propios de rotación: a) posee cuatro del tipo C_3 , cada uno de los cuales atraviesa uno de los vértices y el centro de la cara opuesta. Cada uno de estos ejes genera una operación de simetría de tipo C_3 (rotación en un ángulo igual a $2\pi/3$) y una de tipo C_3^2 (rotación en $4\pi/3$). Los cuatro ejes generan pues un total de ocho operaciones de simetría. b) Posee también tres ejes de tipo C_2 , que coinciden con los tres ejes cartesianos x, y, z (el origen del sistema de ejes cartesianos se considera ubicado en el centro del tetraedro) y dan origen a tres operaciones de simetría (rotación en $2\pi/2$).
- 3) Ejes improprios de rotación: posee tres ejes de tipo S_4 (rotación impropia en $2\pi/4$) que coinciden con

los ejes x , y , z . Cada uno de estos ejes genera las operaciones S_4 , S_4^2 (que coincide con C_2) y S_4^3 (rotación impropia en $6\pi/4$). Vale decir que los tres ejes generan un total de seis operaciones de simetría, ya que la operación $S_4^2 = C_2$ ya fue considerada aparte.

Por consiguiente, y si incluimos la operación identidad (E), vemos que los elementos del tetraedro generan 24 operaciones de simetría que se pueden agrupar de la manera siguiente:

$$E, 6\sigma_d, 6S_4, 3C_2 \text{ y } C_3$$

Tabla de caracteres del grupo puntual T_d : En teoría de grupos se clasifica al tetraedro como perteneciente al grupo puntual T_d y los elementos de simetría del grupo están relacionados entre sí por la tabla de multiplicación del grupo. Todo conjunto de expresiones analíticas que satisface las relaciones de la tabla de multiplicación del grupo sirve de representación del grupo. Generalmente, y por razones de comodidad en los cálculos, se prefieren usar representaciones en forma de matrices y es posible demostrar que para la mayoría de los problemas es más conveniente y práctico emplear directamente el carácter de la matriz antes que la matriz misma, ya que existe una correspondencia unívoca entre ambos (la matriz y su carácter). En la Tabla I se muestra la tabla de caracteres del grupo puntual T_d :

TABLA I

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

Cálculo del número de vibraciones normales de cada especie:

Como los tetroxoaniones están constituidos por cinco átomos, el tetraedro tendrá nueve vibraciones normales ($3N-6 = 3 \times 5 - 6 = 9$) y estas vibraciones normales podrán clasificarse de

Para ello debe tenerse en cuenta que el número de modos vibracionales de una especie particular de simetría es igual al número de veces que la representación irreducible de esa especie está contenida en la representación general reducible que resulta de asociar a cada uno de los cinco átomos, tres ejes cartesianos.

En primer lugar entonces, debemos calcular los caracteres de esa representación reducible originada por las quince coordenadas cartesianas, y para ello utilizamos la ecuación general (15,129):

$$\chi_n = Nn(\pm 1 + 2 \cos \theta) \quad (1)$$

donde: χ_n es el carácter de la representación reducible para las operaciones de la clase n (por clase se entiende todo conjunto de elementos de simetría del grupo que están relacionados entre sí por una transformación de similitud, o sea que son conjugados entre sí ⁴¹⁾); Nn es el número de átomos que permanecen invariantes al aplicarse una operación de simetría de clase n ; y todas las operaciones de simetría se tratan como si fueran rotaciones, θ es el ángulo de rotación. El signo es positivo cuando la rotación es propia y negativo cuando es impropia. La operación identidad se considera como rotación propia con $\theta = 0$; el centro de inversión como rotación impropia con $\theta = 180^\circ$; la reflexión a través de un plano como rotación impropia con $\theta = 0^\circ$. (Una rotación se dice propia cuando se trata sencillamente de una rotación alrededor de un eje e impropia cuando la rotación alrededor de un eje es seguida por una reflexión a través de un plano perpendicular a ese eje de rotación ⁴¹⁾.)

Si aplicamos la fórmula (1) a las diversas operaciones de simetría del grupo puntual T_d tendremos:

$$\chi_{C_3} = 0 \quad (\text{ porque } Nn=1 \text{ y } \theta = 2\pi/3)$$

$$\chi_{C_2} = -1 \quad (\text{ porque } Nn=1 \text{ y } \theta = 2\pi/2)$$

$$\chi_E = 15 \quad (\text{ porque } Nn=5 \text{ y } \theta = 0)$$

$$\chi_{S_4} = -1 \quad (\text{ porque } Nn=1 \text{ y } \theta = 2\pi/4)$$

$$\chi_{\sigma_d} = 3 \quad (\text{ porque } Nn=3 \text{ y } \theta = 0)$$

Agrupando estos resultados en forma de Tabla, tendremos:

TABLA II

Caracteres de la representación general reducible

<u>E</u>	<u>8C₃</u>	<u>3C₂</u>	<u>6S₄</u>	<u>6σ_d</u>
15	0	-1	-1	3

En esta tabla de caracteres están incluidos todos los grados de libertad del sistema de manera que debemos excluir de la misma los caracteres que corresponden a los tres movimientos de traslación y a los tres de rotación del tetraedro. Se puede demostrar ⁴¹⁾ que las traslaciones transforman de idéntica manera que la representación T₂ del grupo puntual T_d y que las rotaciones transforman según la representación T₁.

Volviendo a la Tabla I se puede hacer la reducción inmediata de los caracteres contenidos en la Tabla II, de manera que ahora los que aparecen en la tabla siguiente corresponden a las vibraciones puras:

TABLA III

Caracteres de la representación reducible correspondientes a las vibraciones puras del tetraedro:

<u>E</u>	<u>8C₃</u>	<u>3C₂</u>	<u>6S₄</u>	<u>6σ_d</u>
9	0	1	-1	3

Cada uno de los valores que figuran en la Tabla III fue obtenido restándole a los valores de la Tabla II los caracteres de las representaciones T₁ y T₂ que figuran en la tabla de caracteres del grupo puntual T_d, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\chi_v(n) = \chi_n - \chi_T(n) - \chi_R(n) \quad (2)$$

donde: $\chi_v(n)$ es el carácter de la representación reducible para las operaciones de la clase n cuando sólo se consideran las vibraciones puras; χ_n tiene el mismo significado que antes y $\chi_T(n)$ y $\chi_R(n)$ son los caracteres que corresponden respectivamente a la traslación y a la rotación puras, para las operaciones de la clase n.

El paso siguiente consiste en determinar el número de veces que la representación reducible de la Tabla III contiene a cada una de las representaciones irreducibles del grupo puntual T_d , lo que nos llevará directamente a conocer el número de vibraciones que corresponden a cada especie. Para ello haremos uso de la siguiente relación ⁴¹⁾:

$$a_m = 1/h \times \sum \chi_{n_i} \chi_{n_j} s \quad (3)$$

donde: a_m es el número de veces que la representación irreducible está contenida en la reducible; h es el orden del grupo y es igual al número total de elementos de simetría del grupo (en este caso 24); χ_{n_i} es el carácter de la matriz correspondiente a la operación n_i , en la representación irreducible; χ_{n_j} es el carácter de la matriz correspondiente a la operación n_j , en la representación reducible y s es el número de elementos de simetría de cada clase. La sumatoria se hace sobre todas las operaciones de simetría del grupo.

Por lo tanto, haciendo uso de la fórmula (3) y tomando los valores para χ_{n_i} de la Tabla I y los de χ_{n_j} de la Tabla III obtendremos:

$$a_m(A_1) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 9 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot 3] = 1$$

$$a_m(A_2) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 9 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 1 + 6(-1) \cdot (-1) + 6(-1) \cdot 3] = 0$$

$$a_m(E) = \frac{1}{24} [2 \cdot 9 \cdot 1 + (-1) \cdot 0 \cdot 8 + 2 \cdot 1 \cdot 3 + 0 \cdot (-1) \cdot 6 + 0 \cdot 3 \cdot 6] = 1$$

$$a_m(T_1) = \frac{1}{24} [3 \cdot 1 \cdot 9 + 0 \cdot 0 \cdot 8 + (-1) \cdot 3 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 6(-1) \cdot 3 \cdot 6] = 0$$

$$a_m(T_2) = \frac{1}{24} [3 \cdot 9 \cdot 1 + 0 \cdot 0 \cdot 8 + (-1) \cdot 1 \cdot 3 + (-1) \cdot 1 \cdot 6 + 1 \cdot 3 \cdot 6] = 2$$

De estos resultados se desprende inmediatamente que:

$$v = 2\chi_{T_2} + \chi_E + \chi_{A_1} \quad (4)$$

o en otros términos, las nueve vibraciones normales se pueden clasificar según sus propiedades de simetría en una vibración de tipo A_1 (no degenerada), una de tipo E (doblemente degenerada y dos de tipo T_2 (triplemente degeneradas).

Actividad de los modos de vibración: A continuación debemos averiguar cuáles de estos modos serán activos en los espectros de infrarrojo y de Raman.

Dado que una fundamental es activa en el IR si la representación del modo normal involucrado corresponde a la misma representación que una o más de las coordenadas cartesianas ⁴¹⁾; y como la actividad de un modo en el IR está asociada con un cambio en el momento dipolar de la molécula o ión será necesario determinar, únicamente, las componentes del momento dipolar μ_x , μ_y , μ_z , las que transforman de idéntica manera que las correspondientes al movimiento traslacional ⁴¹⁾. Como ya se dijo antes, las traslaciones se transforman de idéntica manera que la representación T_2 del grupo puntual T_d , esto es:

	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6C _d
T_2	3	0	-1	-1	1

Empleando nuevamente la ecuación (3), la Tabla I y la representación T_2 nos quedará:

$$a_m(A_1) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 3 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot 1] = 0$$

$$a_m(E) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 3 + 8 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot 1] = 0$$

$$a_m(T_2) = \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 3 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot 1] = 1$$

de lo que se desprende que los únicos modos activos en el IR son los correspondientes a las especies T_2 , ya que la condición de actividad dada por la ecuación (3) puede escribirse ¹¹⁵⁾:

$$a_m = 1/h \times \sum \chi_{n_i} \chi_{n_j} s \quad \left\{ \begin{array}{l} = 0 \text{ prohibida en IR} \\ \neq 0 \text{ activa en el IR} \end{array} \right.$$

De igual manera, y dado que para que una fundamental sea activa en el espectro de Raman la representación del modo normal involucrado debe pertenecer a la misma representación que uno o más de los tensores de polarizabilidad del ión ⁴¹⁾, debemos calcular primeramente el carácter de la representación de la polarizabilidad que viene dado por la siguiente ecuación ^{115, 129)}:

$$\chi_\alpha = 2\cos\theta \left(\begin{array}{l} + \\ - \end{array} 1 + 2\cos\theta \right) \quad (5)$$

donde el ángulo θ y los signos + y - tienen la misma significación que en la ecuación (1).

Aplicando la ecuación (5) a las diversas operaciones de simetría del grupo puntual T_d tendremos:

$$\chi C_3 = 0 \quad (\text{porque } \theta = 2\pi/3)$$

$$\chi C_2 = 2 \quad (\text{porque } \theta = 2\pi)$$

$$\chi E = 6 \quad (\text{porque } \theta = 0)$$

$$\chi S_4 = 0 \quad (\text{porque } \theta = 2\pi/4)$$

$$\chi \sigma_d = 2 \quad (\text{porque } \theta = 0)$$

Por lo que la representación de la polarizabilidad será:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
χ_α	6	0	2	0	2

La condición de actividad, que viene dada nuevamente por la ecuación (3) es ¹¹⁵⁾:

$$a_m = 0 \quad \text{prohibido en el Raman}$$

$$a_m \neq 0 \quad \text{activo en el Raman}$$

Por lo tanto mediante esta ecuación, la Tabla de caracteres del grupo puntual T_d y los caracteres de la representación de la polarizabilidad recién calculados, podemos obtener:

$$a_m (A_1) = \frac{1}{24} [1 \cdot 6 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 8 + 1 \cdot 2 \cdot 3 + 1 \cdot 0 \cdot 6 + 2 \cdot 1 \cdot 6] = 1$$

$$a_m (E) = \frac{1}{24} [2 \cdot 6 \cdot 1 + 1 \cdot 0 \cdot 8 + 2 \cdot 2 \cdot 3 + 0 \cdot 0 \cdot 6 + 0 \cdot 2 \cdot 6] = 1$$

$$a_m (T_2) = \frac{1}{24} [3 \cdot 6 \cdot 1 + 0 \cdot 0 \cdot 8 + (-1) \cdot 2 \cdot 3 + (-1) \cdot 0 \cdot 6 + 1 \cdot 2 \cdot 3] = 1$$

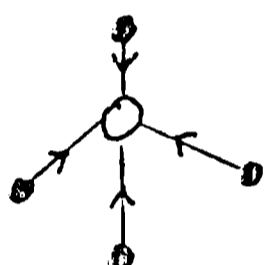
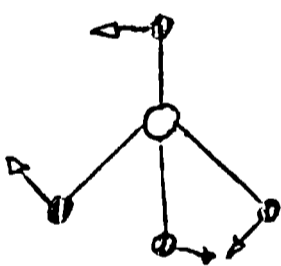
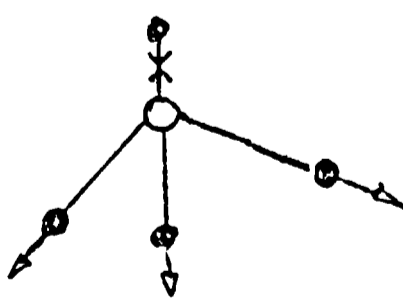
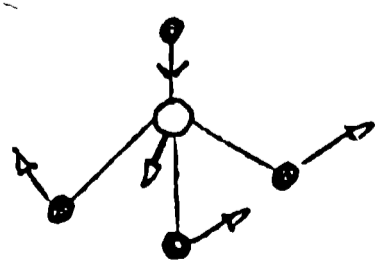
Y de aquí se ve que las tres especies dan origen a modos que tendrán actividad Raman.

Observando estos resultados puede comprobarse que existe un modo (el T_2) que es simultáneamente activo en el IR y en el Raman, lo que está de acuerdo con la llamada "Regla de Exclusión", que establece que en una molécula centrosimétrica no puede haber ningún modo que sea simultáneamente activo en el IR y en el Raman ⁴¹⁾ y dado que el tetraedro no posee centro de simetría puede existir un modo que sea activo

Nomenclatura empleada para referirse a las diversas especies y su significado físico.

Hasta ahora no hemos dicho nada respecto al significado físico de las diversas especies y no hemos visto tampoco de qué forma afectan al tetraedro las diversas vibraciones. En la Tabla IV se presenta en forma esquemática toda esa información y se incluyen también los símbolos con los que habitualmente se identifica a cada una de las especies:

TABLA IV

Especie	Denominación	Grado de degenerac.	Actividad	Significado fís.
A_1	ν_1	1	Raman	Estiramiento simétrico de valencia: 
E	ν_2	2	Raman	Deformación simétrica: 
T_2	ν_3	3	IR Raman	Estiramiento antisimétrico de valencia: 
T_2	ν_4	3	IR Raman	Deformación antisimétrica: 

Estudio de las vibraciones del anión tetraédrico o pseudotetraédrico ubicado en un sólido cristalino.

Todo lo dicho hasta aquí se aplica estrictamente sólo a un ión libre, cuando se supone que no existe interacción alguna con otros iones. En estos casos la energía potencial del sistema puede expresarse enteramente en función de parámetros internos del ión (desplazamiento de las distancias interatómicas de sus posiciones de equilibrio). Sin embargo, cuando cada ion puede interaccionar con otros, como sucede en el sólido, la energía potencial para un ión determinado no depende sólo de su campo de fuerzas interno sino también de la disposición de los otros iones que lo rodean. Vale decir, que la interpretación del espectro IR de un sólido requiere el conocimiento de los efectos que producirán los términos adicionales de energía potencial ^{50, 119, 180}). El problema puede atacarse desde dos puntos de vista diferentes, aunque equivalentes; y en general, la experiencia ha demostrado que ambas aproximaciones pueden ser aplicadas en la práctica con cierta independencia.

El primer método, desarrollado por Halford ⁷³⁾ y que se conoce con el nombre inglés de "site symmetry analysis" (análisis de la simetría de los sitios ocupados por iones), considera el problema desde un punto de vista puramente estático, en el sentido de que solamente se interesa por la simetría de las posiciones ocupadas por los iones en la celda unitaria del cristal y además postula que no hay interacciones entre las distintas especies presentes en la celda unidad. En otras palabras, se considera la influencia de los iones vecinos sobre un ión dado como una perturbación efectiva de determinadas características, de manera que en general, la simetría del ión libre se ve disminuida.

Esta reducción de simetría trae aparejados dos cambios fundamentales en los espectros de IR con respecto a las predicciones hechas para el ion libre: a) Pueden llegar a observarse desdoblamientos parciales o totales en las bandas producidas en principio por los modos degenerados; b) pueden ser violadas las reglas de selección, de manera que modos inactivos en el ión libre pueden resultar activos en el espectro del sólido. Todo el problema se reduce entonces a determinar cuáles son las nuevas reglas de selección que operan para un ión ubicado en un cristal.

La teoría desarrollada por Halford, exige como único requisito para elaborar estas nuevas reglas de selección, el conocimiento del grupo espacial al que pertenece el cristal y el número de iones que existen en la celda unidad. Conociendo estos dos datos se puede determinar inmediatamente cuál es el grupo de simetría de los sitios ("site group") ocupados por cada especie, haciendo uso ya sea de las tablas de Halford ⁷³⁾ o bien de las Tablas Internacionales de Cristalografía ⁸⁸⁾. Para que un sitio de simetría sea aceptable deberá ser un subgrupo del grupo puntual al que pertenece el ión. Por otra parte, cuando para un determinado grupo espacial existe más de una posibilidad se puede llegar a eliminar algunos de los subgrupos permitidos conociendo el número de iones que existen en la celda unitaria, teniendo en cuenta que cada especie debe ocupar un conjunto completo de sitios de simetría ⁷³⁾. Una vez determinada la verdadera simetría del anión en el cristal, y haciendo uso de las tablas de correlación para los distintos grupos puntuales (ver p.ej. Herzberg ⁸³⁾ o Decius, Wilson y Cross ¹⁹⁴⁾) pueden llegar a determinarse cuáles son las nuevas reglas de selección que regulan las vibraciones en el cristal y predecir entonces, cuáles y cuántas serán las bandas esperables en el espectro.

La Tabla V da las correlaciones que se pueden establecer entre los distintos sitios de simetría ocupados por los aniones en los diversos compuestos que fueron estudiados en este trabajo.

Tabla V

Tabla de correlación para los compuestos estudiados

Simetría de los sitios	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	A_1	E	T_2	T_2
D_{2d}	A_1	A_1+B_1	B_2+E	B_2+E
C_{3v}	A_1	E	A_1+E	A_1+E
C_3	A	E	$A + E$	$A + E$
C_2	A	$2A$	$A+2B$	$A + 2B$
C_s	A	$A'+A''$	$2A'+A''$	$2A'+A''$
C_1	A	$2A$	$3A$	$3A$

En esta Tabla se puede ver de qué manera se transforman las diversas especies al ir decreciendo la simetría de los sitios, es decir a medida que la deformación del tetraedro se va haciendo mayor al pasar del grupo puntual T_d al C_1 . Todas las especies que figuran subrayadas en la Tabla originan bandas que poseen actividad IR.

El segundo método para realizar el estudio de las vibraciones en el sólido, se conoce con el nombre de "Factor Group Analysis" (se emplea directamente la denominación inglesa, teniendo en cuenta que dicha denominación es de uso corriente en la literatura internacional, aunque bien podría emplearse la española de "Grupo Factor" ^{106a)}). La teoría de este método que fue desarrollada por Bhagavantam y Venkatarayudu ^{21,22)}, clasifica los modos de vibración de acuerdo a la manera cómo transforman bajo las operaciones de simetría del grupo factor.

Para aclarar este concepto, debemos recordar que a partir de la celda unitaria y por medio de una serie de traslaciones consecutivas, en las tres dimensiones del espacio, puede llegar a generarse toda la red cristalina. El grupo de traslación (T) contiene todas las operaciones de simetría involucradas en estas traslaciones y es un subgrupo invariante del grupo espacial (S) del cristal. Esto significa que S puede ser descompuesto en una suma, formada por su subgrupo T y los respectivos cogrupos del mismo ^{106a,122,180)}:

$$S = T + A_1T + A_2T + \dots$$

donde A_1, A_2 , etc. son operaciones de simetría que llevan a un ión determinado a un sitio equivalente dentro de la misma celda unitaria ¹⁸⁰⁾.

El grupo de traslación T y sus cogrupos forman el llamado "Factor group" o grupo factor, cuyo elemento invariante es precisamente T ^{106a)}. El grupo factor resulta ser además, isomorfo con uno de los 32 grupos puntuales ^{122,180)}.

El tratamiento basado en el concepto del grupo factor, tiene en cuenta las interacciones entre todas las moléculas que componen la celda unitaria (efectos dinámicos, simetría de correlación ¹⁶⁹⁾) y en el caso más general se considera que no existe ninguna vibración en fase, de manera que si cada molécula o ión da origen a n bandas de absorción y si en la celda

unitaria hay N moléculas, el número total de bandas será de $n.N$. El valor medio de estas $n.N$ componentes será la frecuencia que resulta cuando se consideran efectos estáticos exclusivamente. En general, ambos efectos, estático y dinámico, pueden manifestarse simultáneamente y es muy difícil hacer una delimitación neta entre ambos cuando se estudia un espectro. Es frecuente observar en algunos espectros la presencia de bandas adicionales con respecto a las que predicen las reglas de la simetría de los sitios, pero cuyo número es menor que el calculado a partir de consideraciones dinámicas; en estos casos es corriente atribuir esas bandas adicionales a una manifestación parcial de efectos de correlación provocada por acoplamientos interiónicos en la celda unitaria. Habitualmente los valores de las frecuencias de esas bandas adicionales difieren muy poco ($6-12 \text{ cm}^{-1}$) del valor que corresponde a la banda principal a la cual se acoplan y cuyo origen se supone como debido a efectos estáticos exclusivamente. (169, 180).

Intensidad de las bandas: En los espectros estudiados aparecen generalmente dos tipos de bandas muy bien diferenciables en base a sus intensidades. La debida al estiramiento simétrico de valencia (ν_1), aparece casi siempre como una banda pequeña pero bien nítida y definida. En cambio las debidas a las componentes del estiramiento antisimétrico de valencia (ν_3) aparecen siempre muy anchas e intensas, y a veces poco definidas.

La notable diferencia de intensidades en las bandas debidas a esos dos modos se explica fácilmente, si se recuerda que el modo ν_3 no sólo es triplemente degenerado sino que además es activo en el IR, aún para el ión tetraédrico aislado, mientras que la aparición de una banda debida al modo ν_1 exige como condición que exista una disminución de simetría por deformación del tetraedro, para ^{así} tornarse activa y ganar suficiente intensidad.

Por otro lado, el ancho de las bandas de absorción que se presentan en los espectros de IR de sólidos se atribuye corrientemente al hecho de que en un sistema condensado se favorecen los acoplamientos entre las vibraciones de los distintos componentes (168).

Algunos autores consideran también que el ancho de las bandas puede provenir de combinaciones y acoplamientos entre los modos vibracionales moleculares y los modos de vibración de la red ("lattice vibrations").⁶⁰⁾

2.- Sobre las técnicas experimentales:

Daremos aquí una breve reseña sobre los recursos experimentales que se emplearon en este trabajo, a los efectos de evitar repeticiones innecesarias durante su desarrollo.

a) Para las preparaciones:

Reacciones en fase sólida: Gran número de los compuestos preparados se obtuvieron por reacciones en fase sólida a temperaturas elevadas y generalmente trabajando en atmósferas controladas (oxígeno o nitrógeno). En todos los casos se empleó un equipo constituido por un horno eléctrico Lindberg (modelo CT-1) que emplea barras de carburo de silicio como elementos calefactores. La cámara de reacción es un tubo de silimanita (Porcelanas Günther 110-31), uno de cuyos extremos está cerrado por un tapón de goma y amianto que posee dos aberturas; una de ellas destinada al acceso de gases y la otra para dar entrada a una termocupla de Pt/Pt-Rh para medir temperaturas en el interior del tubo. La termocupla está conectada a un milivoltímetro que permite apreciar la temperatura con una exactitud de ± 5 μ C lo que es más que suficiente para todas las preparaciones efectuadas. El otro extremo del tubo, por el que se introducen las navecillas cargadas con los reactivos, puede también cerrarse con un tapón provisto de un tubo de salida que se hace pescar en un frasco con ácido sulfúrico.

Conectada al horno hay una instalación adecuada para el secado de gases, integrada por dos frascos lavadores tipo Dreschell llenos de ácido sulfúrico y una torres secadora y dos tubos en U cargados con P_4O_{10} (soportado en lana de vidrio). Cuando se emplea oxígeno, se acoplan a este sistema dos tubos con KOH sólido, destinados a eliminar trazas de CO_2 . Cuando se emplea nitrógeno, se acoplan a este sistema de secado y decarbonatación otros dos frascos lavadores, el primero de ellos

conteniendo una solución concentrada de pirogalato de potasio (5 g de ácido pirogálico en 100 ml de KOH al 50%) y el segundo conteniendo una solución alcalina de vanadio (IV), que se prepara reduciendo con sulfito de sodio una solución sulfúrica de vanadato de amonio y luego alcalinizando hasta que el líquido tome color pardo. El sistema de desoxigenación integrado por estos dos frascos puede emplearse hasta que la solución que contiene el vanadio (IV) se torne incolora, lo que indica que todo el vanadio ha sido oxidado y por lo tanto se ha agotado su capacidad de desoxigenación.

Se emplearon dos tipos de navecillas para efectuar las reacciones: las primeras en utilizarse fueron construídas especialmente por Cerámica Industrial Haedo, en un material cuyo contenido en alúmina variaba entre 90 y 95 %; posteriormente se usaron navecillas de la firma DEGUSSA, de Alemania, del material denominado DEGUSST AL 27, cuyo contenido en alúmina es del 99,5 %.

b) Para la obtención de los diagramas de polvo:

Se empleó la técnica usual de Debye-Scherrer usando portamuestras de aluminio, que presentan una superficie de 2 cm^2 . Se empleó el método de registro gráfico y en todos los casos una velocidad de barrido de 1 grado/minuto. Los factores de escala se ajustaron convenientemente en cada caso según las intensidades de los picos.

Una parte de los estudios cristalográficos se realizaron empleando el equipo de Rayos X del LEMIT (Philips PW 1010/30) y otra parte con el equipo de la Facultad (Philips PW 1010).

Las intensidades relativas de los picos (I/I_0) se calcularon por medida directa de las alturas correspondientes, asignando el valor 100 (I_0) al pico más alto.

A lo largo de este trabajo se consignarán en detalle los resultados obtenidos de los diagramas de polvo sólo para aquellas sustancias en que tales datos no figuren explícitamente en la literatura. En caso contrario, se indicará únicamente si se pudieron o no confirmar los datos existentes y la razón de las eventuales discrepancias.

En los casos en que se realizaron estudios cristalográficos más completos, la asignación de Índices de Miller a las diversas líneas se realizó por comparación directa con sustancias isotípicas y empleando en cada caso las ecuaciones parametrales correspondientes ^{10,11,31}). En el Apéndice III se describe en detalle, el proceso seguido para uno de esos indiciados.

La densidad de los sólidos, que necesita conocerse para determinar el contenido de la celda unitaria fue hallada por picnometría en la forma usual ⁴⁷), empleándose para ello un picnómetro para líquidos de 60 ml de capacidad, de boca ancha y provisto de termómetro.

Para confirmar los grupos espaciales propuestos en base a las relaciones estructurales se emplearon los datos que para las extinciones sistemáticas figuran en las Tablas Internacionales de Cristalografía ⁸⁸).

c) Para la obtención de los espectros de IR:

La gran mayoría de los espectros de IR fueron obtenidos mediante el empleo de un espectrofotómetro Perkin Elmer 221, con monocromador a red y prisma de cloruro de sodio, en la región comprendida entre 4000 y 600 cm^{-1} .

El aparato fue calibrado periódicamente en la forma usual con las bandas del agua y del dióxido de carbono atmosféricos y con las bandas de una película de poliestireno ad-hoc.

En la obtención de los espectros fueron empleadas las dos técnicas habituales: la de pastillas de bromuro de potasio (1-3 mg de muestra en 200-300 mg de BrK) y la de suspensiones en Nujol. En algunos casos ambas técnicas dieron resultados diferentes, como se verá en detalle más adelante, lo que puede ser atribuido a fenómenos de intercambio entre la muestra y el BrK de las pastillas ^{108,174}).

La exactitud de los valores de frecuencias, depende en grado sumo del ancho de las bandas obtenidas: para las bandas más afinadas puede considerarse que la exactitud no es menor de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$; para las más anchas y poco definidas, es del orden de $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

Todos los gráficos que se presentan en este trabajo son representaciones de transmitancia % en función de números de onda en cm^{-1} . Además, en cada caso se indica con qué técnica fueron obtenidos los espectros que se reproducen.

SEGUNDA PARTE

Preparación y propiedades de algunos tetroxometalatos

Capítulo I

Ortovanadatos

Nos hemos ocupado esencialmente de la preparación y el estudio de diversos ortovanadatos que pueden obtenerse por reacción, en fase sólida, entre el pentóxido de vanadio y los óxidos o carbonatos de algunos cationes metálicos mono, bi y trivalentes.

Las vibraciones del ión VO_4^{3-} : Para efectuar las asignaciones de las bandas observadas en los espectros de IR de los diversos compuestos estudiados, se tomaron como base los valores determinados por Siebert ¹⁶³⁾ mediante estudios por espectroscopía de Raman en solución. Los valores hallados son los siguientes: 874 cm^{-1} para el modo ν_1 ; 345 cm^{-1} para el modo ν_2 ; 855 cm^{-1} para el modo ν_3 ; 345 cm^{-1} para el modo ν_4 . Estos valores son objetados en un reciente trabajo de Griffith y Wickins ⁶⁷⁾ quienes, en las mismas condiciones que Siebert, encontraron las cifras siguientes: $827, 340, 780$ y 340 cm^{-1} para ν_1, ν_2, ν_3 y ν_4 respectivamente. Los ortovanadatos estudiados en este trabajo, no permiten aclarar en definitiva la exactitud de uno u otro conjunto de valores, ya que las frecuencias de vibración encontradas varían apreciablemente con los cambios en las estructuras cristalinas.

1.- El espectro de IR del pentóxido de vanadio:

Debido a la necesidad de identificar la presencia de V_2O_5 entre los productos de todas las reacciones realizadas para obtener los distintos ortovanadatos, nos pareció de interés obtener el espectro del óxido, en las mismas condiciones de trabajo que luego se emplearían para estudiar los compuestos derivados, a fin de ubicar previamente las bandas del mismo y comparar este espectro con los publicados previamente para esta sustancia ^{59a,164)}.

El espectro obtenido se muestra en la Fig.1, y en el mismo pueden verse dos bandas; una en 1019 y la otra en 827 cm^{-1} .

87X

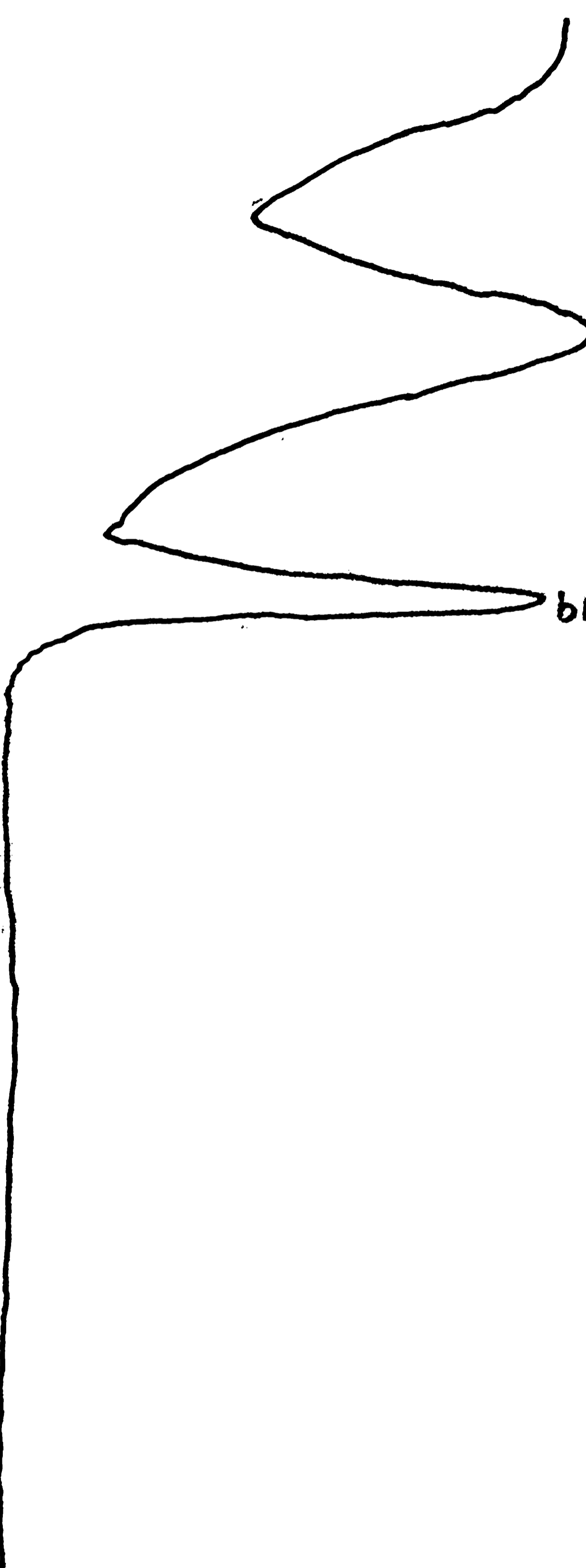
V₂O₅

603

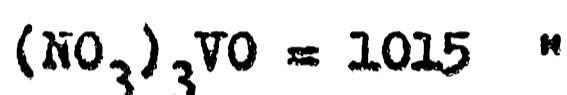
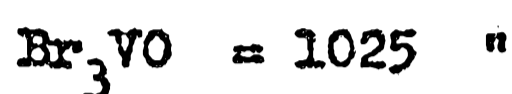
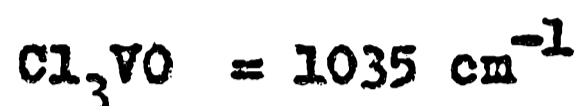
878

1019

Fig. 1



De acuerdo a la estructura cristalina ³⁴⁾, Frederickson y Hansen ^{59a)} atribuyen estas bandas a estiramientos de dos enlaces V-O de diferente longitud; lo que sí puede afirmarse con seguridad, es que la banda en 1019 cm^{-1} debe ser originada por el estiramiento de un doble enlace vanadio-oxígeno, puesto que en varios compuestos en que se presenta el grupo V=O han podido observarse valores cercanos a este ¹⁶⁴⁾, p. ej.:



En la zona de bajas frecuencias ($700\text{-}240 \text{ cm}^{-1}$) pudieron ser observadas ¹⁰⁵⁾ tres bandas; la primera centrada en 595 cm^{-1} y que alcanza ya a verse en el espectro de la Fig.1, y las otras dos en 395 y 288 cm^{-1} .

2.- Los ortovanadatos de los metales alcalino-térreos:

a) Ortovanadato de magnesio:

i) Preparación: El $(\text{VO}_4)_2\text{Mg}_3$ fue preparado por reacción directa entre óxido de magnesio y pentóxido de vanadio, al aire y a $700 \text{ }^\circ\text{C}$:



La mezcla de los óxidos fue calcinada en una mufla durante dos horas a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, dejándosela enfriar para molerla. El producto fue calcinado nuevamente durante tres horas, a la misma temperatura. El ortovanadato de magnesio se presenta en forma de un polvo microcristalino blanco. El análisis químico, de la mejor de esas preparaciones se da a continuación:

Muestra N° 43

<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
Vanadio = 33,60 %	33,70 %
Oxígeno activo = 5,28 %	5,35 %
V/Oact. = 6,36	6,30

ii) Estructura cristalina: La estructura cristalina de este compuesto fue determinada por Durif ⁵³⁾, quien demostró que pertenece al sistema ortorrómbico, su grupo espacial es D_{2h}^{13} y la celda unitaria contiene cuatro fórmulas de $(\text{VO}_4)_2\text{Mg}_3$.

Nuestro diagrama de rayos X coincidió muy bien con el publicado por Durif.

iii) Espectro de IR: De acuerdo con los datos estructurales, los aniones VO_4^{3-} pueden ocupar uno de los dos conjuntos de sitios de simetría C_2 o bien el único de simetría C_s . Desde el punto de vista de los espectros de IR no puede decirse cuáles sitios son los ocupados puesto que en ambos casos se espera un desdoblamiento total del modo ν_3 en sus tres componentes y la activación del modo ν_1 , como puede verse consultando la Tabla V.

El espectro de IR se reproduce en la Fig. 2; de las dos bandas muy intensas que se ven en él, la ubicada en la zona de frecuencias más altas debe corresponder sin duda al estiramiento vanadio-oxígeno.

La pequeña banda que aparece en 962 cm^{-1} puede ser atribuida a una combinación de alguna componente de ν_3 , o simplemente de ν_1 con alguno de los modos de la red, ya que de acuerdo a los valores dados más adelante para los modos vibracionales del ión VO_4^{3-} pueden descartarse las combinaciones y sobretonos de las fundamentales como causa de dicha banda.

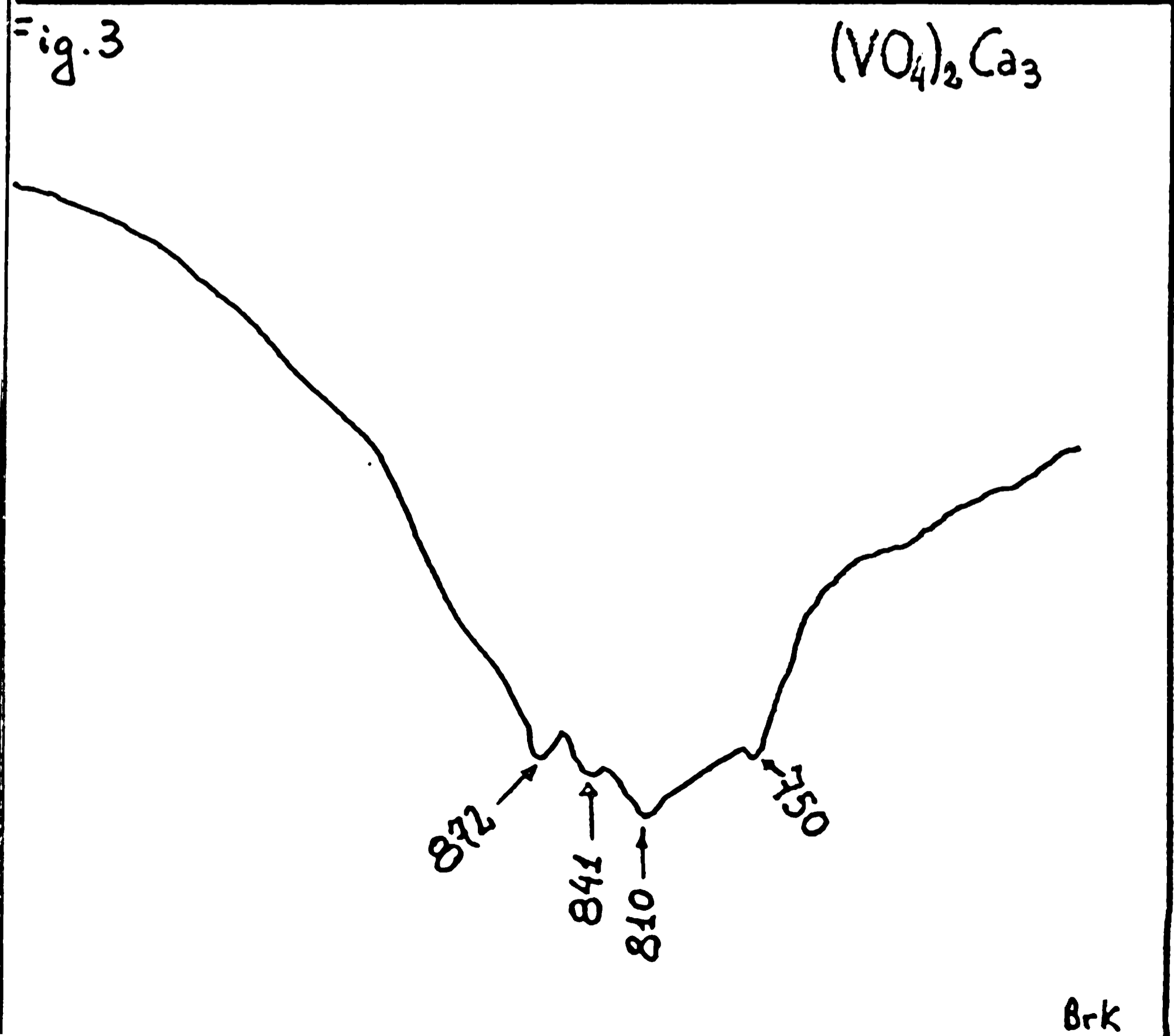
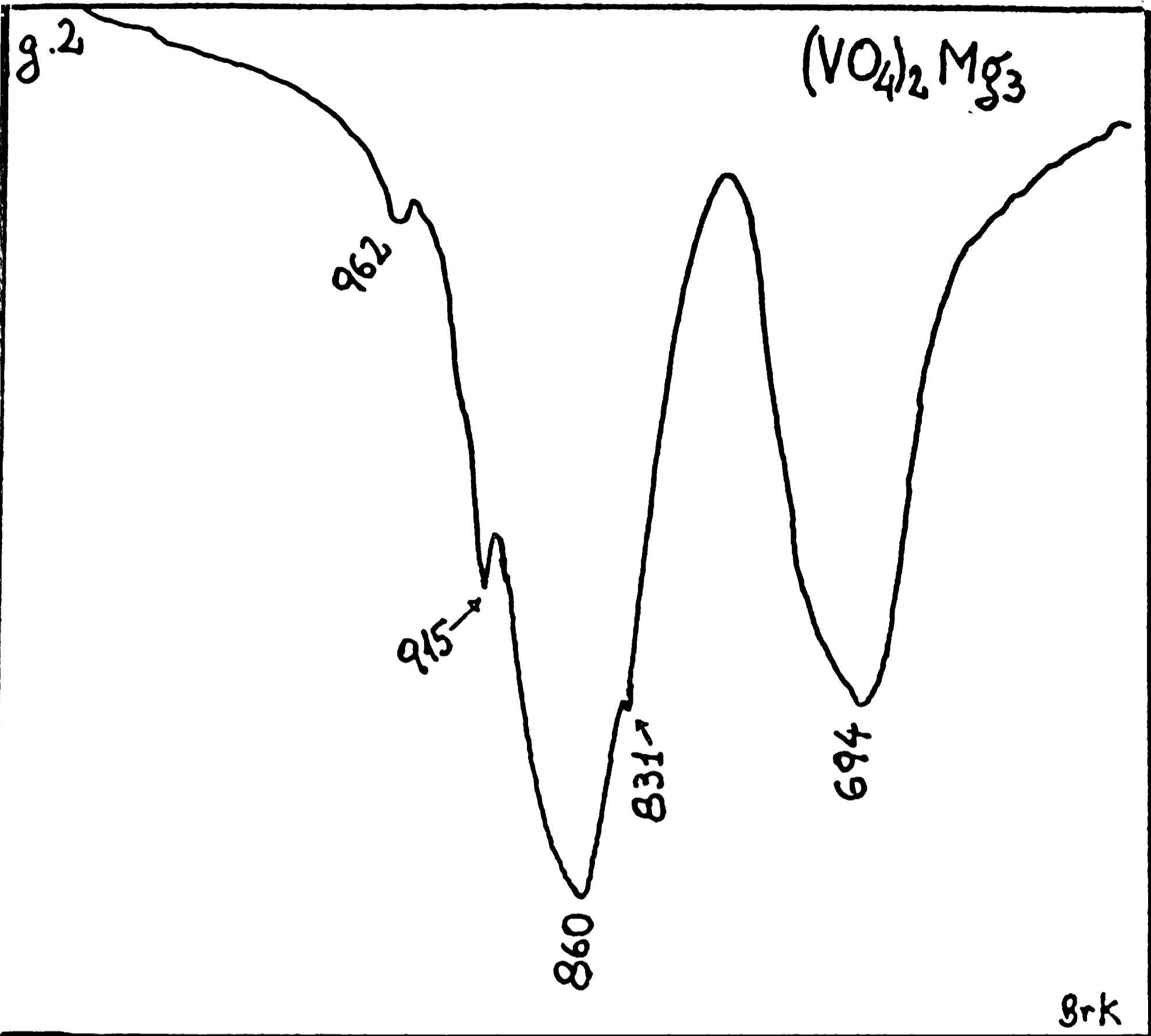
Por otra parte, la banda en 915 cm^{-1} puede asignarse al modo ν_1 , y la centrada en 860 cm^{-1} y la inflexión en 831 cm^{-1} deben ser seguramente dos de las componentes del modo ν_3 , la tercera de las cuales estaría enmascarada por la ancha banda central, cuya evidente asimetría sustenta esta suposición.

Más difícil de asignar resulta la banda ubicada en 694 cm^{-1} . La única explicación satisfactoria que hemos encontrado es que puede deberse a una vibración magnesio-oxígeno. En este caso seguramente el magnesio debe estar coordinado tetraédricamente, puesto que de otra manera no puede explicarse el valor tan alto de esta vibración. Esta suposición está de acuerdo con recientes observaciones de Tarte ¹⁷⁴⁾, quien estudiando el compuesto GeO_4Mg_2 (de estructura de espinela), observó una banda muy intensa en 694 cm^{-1} cuyo origen asignó en principio, al estiramiento simétrico de los tetraedros MgO_4 .

b) Ortovanadato de calcio:

1) Preparación: Se lo obtuvo por reacción directa entre los óxidos ¹⁷¹⁾:





La mezcla de óxidos se calentó en una mufla, al aire y en forma lenta, hasta llegar a 600 °C. Alcanzada esa temperatura, se interrumpió el calentamiento y el producto se dejó enfriar y se molió. Finalmente se volvió a calcinar durante algunas horas más (entre 6 y 8) a 600 °C. Al igual que en el caso anterior, el producto es blanco y se presenta también en forma de un polvo microcristalino. La mejor de esas preparaciones arrojó los siguientes resultados analíticos:

Muestra N° 7/8

<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Vanadio = 29,00%	28,60 %
Oxígeno activo= 4,56%	4,63 %
V/O = 6,35	6,18

ii) Estructura cristalina: Fue determinada recientemente por Brinner y col. ³⁰⁾, quienes encontraron que posee el grupo espacial C_{2h}^6 y que la celda unitaria monoclínica contiene cuatro fórmulas de $(VO_4)_2Ca_3$.

El diagrama de polvo obtenido para este compuesto se presenta en la Tabla VI, ya que estos datos no figuran explícitamente en la literatura.

TABLA VI

Diagrama de polvo del $(VO_4)_2Ca_3$

Radiación: K_{α} del cobre (filtrada con Ni)

Angulo (2 θ) barrido; 12-50 °

<u>$d_{obs.}$</u>	<u>I/I₀</u>	<u>$d_{obs.}$</u>	<u>I/I₀</u>
6,68	16	3,05	5
6,30	5	2,98	22
5,33	23	2,94	100
4,93	5	2,88	19
4,91	5	2,84	25
4,55	20	2,799	10
4,22	18	2,735	10
3,52	25	2,707	73
3,31	5	2,693	10
3,20	13	2,600	21
3,15	8	2,490	5
3,10	24	y algunas líneas débiles más.	

iii) Espectro de IR: De acuerdo con el grupo espacial, los iones vanadato deben ocupar, en el cristal, sitios de simetría C_2 , por lo que se espera un desdoblamiento total de ν_3 en sus tres componentes y la activación de ν_1 . En el espectro de la Fig.3 pueden verse claramente las cuatro bandas esperadas, de las que la situada en 872 cm^{-1} debe corresponder al modo ν_1 y las tres restantes ($841, 810$ y 750 cm^{-1}) a las componentes de ν_3 .

c) Ortovanadato de estroncio:

i) Preparación: Se preparó por reacción entre carbonato de estroncio y pentóxido de vanadio, según la ecuación:

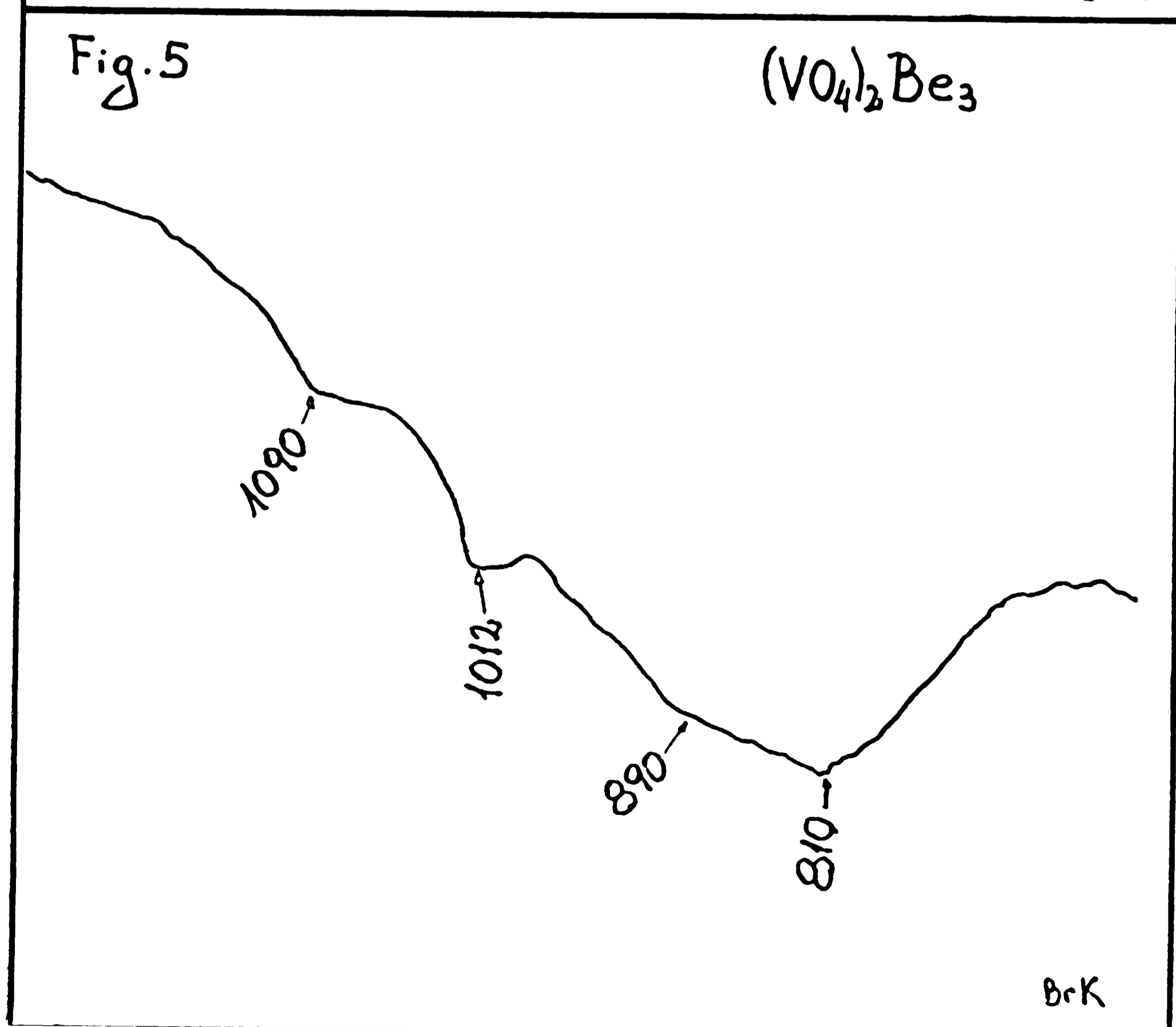
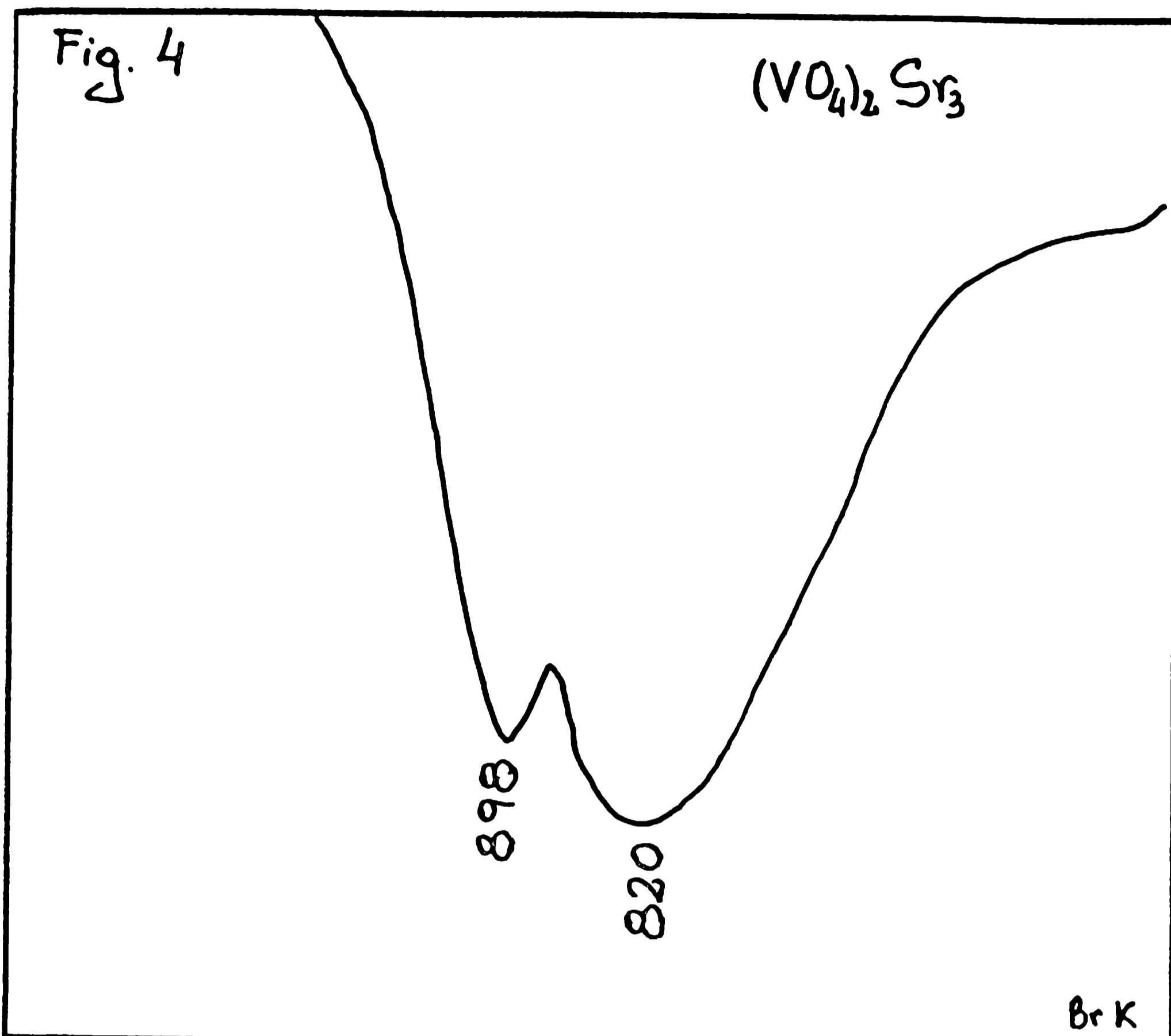


La mezcla se calcinó al aire, a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante tres horas. Se dejó enfriar y luego se molió el producto, volviéndose a calcinarlo nuevamente durante seis horas, hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Se obtiene un polvo microcristalino blanco. El análisis químico de la mejor de estas preparaciones se da a continuación:

<u>Muestra N° 60</u>	
<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Vanadio = 20,65 %	20,58 %
Oxígeno activo = 3,25 %	3,24 %
V/O = 6,36	6,34

ii) Estructura cristalina: Fue determinada por Durif ⁵²⁾, quien encontró que es isotípico con el $(\text{PO}_4)_2\text{Sr}_3$, correspondiéndole por lo tanto el grupo espacial D_{3d}^5 y un peso fórmula por celda unitaria ²⁰²⁾. Nuestro diagrama de polvo confirmó plenamente estos resultados.

iii) Espectro de IR: El espectro se muestra en la Fig.4. De acuerdo con la estructura cristalina, los iones ortovanadato deben ocupar en el cristal los sitios de simetría C_{3v} . Consultando la Tabla V, puede verse que en esta situación se espera que el modo ν_3 resulte desdoblado en dos componentes y que el modo ν_1 se torne activo. En la Fig.4 no puede verse ninguna banda atribuible a este último, pero las otras dos bandas (820 y 893 cm^{-1}) son seguramente las dos componentes de ν_3 .



d) Ortovanadato de bario:

i) Preparación: Se lo obtuvo por reacción entre carbonato de bario y pentóxido de vanadio ¹³³⁾,



La mezcla se calcinó durante cuatro horas a 800 °C, al aire. El producto así obtenido, una vez frío y molido, volvió a ser calcinado durante tres horas más, a 1000 °C. El ortovanadato así obtenido se presenta en forma de un polvo microcristalino blanco.

El análisis químico de la mejor de estas preparaciones es el que se indica a continuación:

Muestra N° 47

<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Vanadio = 15,84 %	15,45 %
O activo = 2,49 %	2,43 %
V/O _{act.} = 6,36	6,35

ii) Estructura cristalina: El ortovanadato de bario es isotípico con el de estroncio y con el $(\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3$ ⁵²⁾, por lo tanto su grupo espacial es también D_{3d}^5 y la celda unitaria contiene una fórmula de $(\text{VO}_4)_2\text{Ba}_3$. Nuestro diagrama de polvo coincide muy bien con el publicado previamente para esta sustancia ¹⁷⁰⁾.

iii) Espectro de IR: Igual que en el caso del ortovanadato de estroncio los iones VO_4^{3-} ocupan en el cristal sitios de simetría C_{3v} . Tampoco en este caso puede observarse banda alguna asignable al modo ν_1 . En cambio, ν_3 aparece como antes perfectamente desdoblada en dos bandas: 803 y 853 cm^{-1} y por otro lado, el espectro resulta ser enteramente similar en su forma al del $(\text{VO}_4)_2\text{Sr}_3$. Guerchais y colaboradores ⁷¹⁾, que estudiaron anteriormente el espectro de IR del ortovanadato de bario, encontraron dos bandas, en 809 y 862 cm^{-1} que asignaron, como nosotros, a las componentes de ν_3 ; y en su espectro falta también la banda esperada para el modo ν_1 .

e) Ortovanadato de berilio:

1) Preparación: Este compuesto que no figuraba en la literatura, fue preparado por reacción entre pentóxido de vanadio y óxido de berilio:



El óxido de berilio necesario se preparó a partir de una solución del sulfato, precipitando de ella carbonato básico de berilio por agregado de solución de carbonato de amonio en caliente ¹⁸²⁾. El precipitado se lavó con agua caliente y se secó en estufa, para calcinarlo finalmente durante algunas horas a 1000 °C.

La mezcla de óxidos, en la proporción requerida por la ecuación anterior, se colocó en un horno al aire, y la temperatura se hizo subir muy lentamente hasta 500 °C. Al llegar a esta temperatura se cortó la calefacción y el producto se dejó enfriar. Una vez frío y molido se volvió a llevar en forma lenta hasta 500-540 °C y se lo mantuvo a esa temperatura durante ocho horas. Por último, la muestra nuevamente molida, se calcinó durante doce horas a 700 °C.

La mejor de estas preparaciones dio los siguientes resultados analíticos:

<u>Muestra 7/19</u>	
<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Vanadio = 39,60 %	39,10 %
O activo = 6,26 %	6,22 %
V/O _{act.} = 6,36	6,32

ii) Diagrama de polvo: Se obtuvo empleando la radiación K α del cobre, filtrada con níquel. Los datos del diagrama de rayos X se detallan en la Tabla VII. El estudio de este diagrama reveló que el mismo no resultaba similar al de ninguna de las otras sustancias estudiadas en este trabajo por lo que debe suponerse que su estructura cristalina es diferente. Por otro lado, de la comparación de ese diagrama con los correspondientes a otros compuestos de berilio que figuran en la literatura, tampoco pudo ser establecida la estructura del mismo.

TABLA VII
Diagrama de polvo del $(VO_4)_2Be_3$
Angulo (2θ) , barrido= 10-55°

<u>$d_{obs.}$</u>	<u>I/I_0</u>
5,76	13
4,418	100
4,134	.16
3,500	1
3,417	12
2,887	16
2,782	2
2,612	3
2,346	5
2,195	8
2,065	6
1,998	1
1,918	5
1,782	2

iii) Espectro de IR: El espectro de IR se reproduce en la Fig. 5, y como puede verse el mismo no está bien definido, sobre todo si se lo compara con los obtenidos para los otros ortovanadatos. La banda central muy ancha y asimétrica hace pensar en la posibilidad de que exista una superposición de bandas, sobre todo si se compara este compuesto con el ortovanadato de magnesio, en cuyo espectro fuera observada una banda atribuible al estiramiento Mg-O, y por lo tanto resulta lógico esperar que también en el caso del berilio, que es un catión más polarizante que el magnesio, sea posible la aparición de una banda de ese mismo origen.

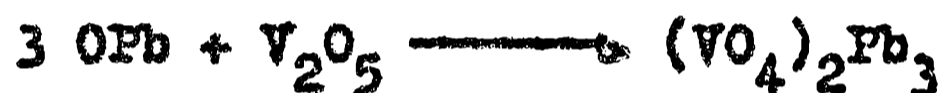
La banda en 1012 cm^{-1} podría atribuirse a alguna combinación de fundamentales, o bien a una combinación entre una fundamental y un modo de vibración de la red.

Volviendo a la banda central, conviene recordar que ya para el caso del sulfato de berilio, Steger y Schmidt¹⁶⁹⁾ encontraron que resultaba muy difícil diferenciar las bandas debidas a las vibraciones del ión sulfato de las debidas al grupo BeO_4 . Estos autores citan las observaciones realizadas por

por Nakamoto y col.¹³⁰⁾, quienes estudiando el acetilacetona-
to de berilio ubicaron las vibraciones debidas a enlaces Be-O
en 500, 824 y 1040 cm^{-1} , y suponen que en el caso del SO_4Be
las vibraciones Be-O también deben encontrarse en esa zona.
De acuerdo con estas consideraciones y teniendo siempre en
cuenta lo dicho para el $(\text{VO}_4)_2\text{Mg}_3$, resulta factible esperar
que las vibraciones berilio-oxígeno se desplacen hacia zonas
de frecuencias más elevadas que las originadas por enlaces
Mg-O, debido precisamente al mayor poder polarizante del beri-
lio, y entonces resulta razonable suponer que ambas vibracio-
nes, la V-O y la Be-O, caigan en la misma zona.

3.- El ortovanadato de plomo:

El ortovanadato de plomo fue obtenido por reacción entre el
pentóxido de vanadio y el óxido de plomo¹⁷¹⁾:



El óxido de plomo necesario fue preparado previamente de la
siguiente manera: se precipitó oxalato de plomo a partir de
una solución 0,2 M de acetato de plomo por medio de una solu-
ción 0,2 M de ácido oxálico. El precipitado se lavó varias
veces con agua caliente y luego se separó por centrifugación.
Una vez seco, se lo calcinó durante dos horas a 400 °C, con lo
que se logra la transformación del oxalato en óxido¹⁰⁹⁾.

La mezcla de óxidos en la relación estequiométrica requerida
por la ecuación anterior, se calentó en forma lenta hasta
llegar a 700 °C y luego se dejó enfriar. El producto, una vez
molido volvió a ser calcinado a la misma temperatura durante
tres horas más. El $(\text{VO}_4)_2\text{Pb}_3$ se presenta en forma de un polvo
microcristalino de color verde claro.

El análisis químico de la mejor de esas preparaciones dio los
siguientes resultados:

<u>Muestra N° 8/3</u>	
<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Vanadio = 11,96 %	11,75 %
O activo = 1,88 %	1,91 %
V/O _{act.} = 6,36	6,15

La estructura cristalina de este compuesto fue determinada por Bachmann ¹²⁾ quien estableció que es isotípico con el $(\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3$ y por lo tanto lo es también con los ortovanadatos de estroncio y de bario. Nuestro diagrama de rayos X confirmó estas relaciones estructurales y en la Tabla VIII se dan los espaciados interplanares y las intensidades relativas observadas en el diagrama de polvo.

TABLA VIII

Diagrama de polvo del $(\text{VO}_4)_2\text{Pb}_3$
Radiación: $K\alpha$ del cobre (filtrada con Ni)
Angulo (2θ) barrido: 24-54°

<u>$d_{\text{obs.}}$</u>	<u>I/I_0</u>
3,64	19
3,20	100
2,817	70
2,562	2
2,528	7
2,268	26
2,175	18
2,058	11
1,953	4
1,896	26
1,881	18
1,848	7
1,762	7

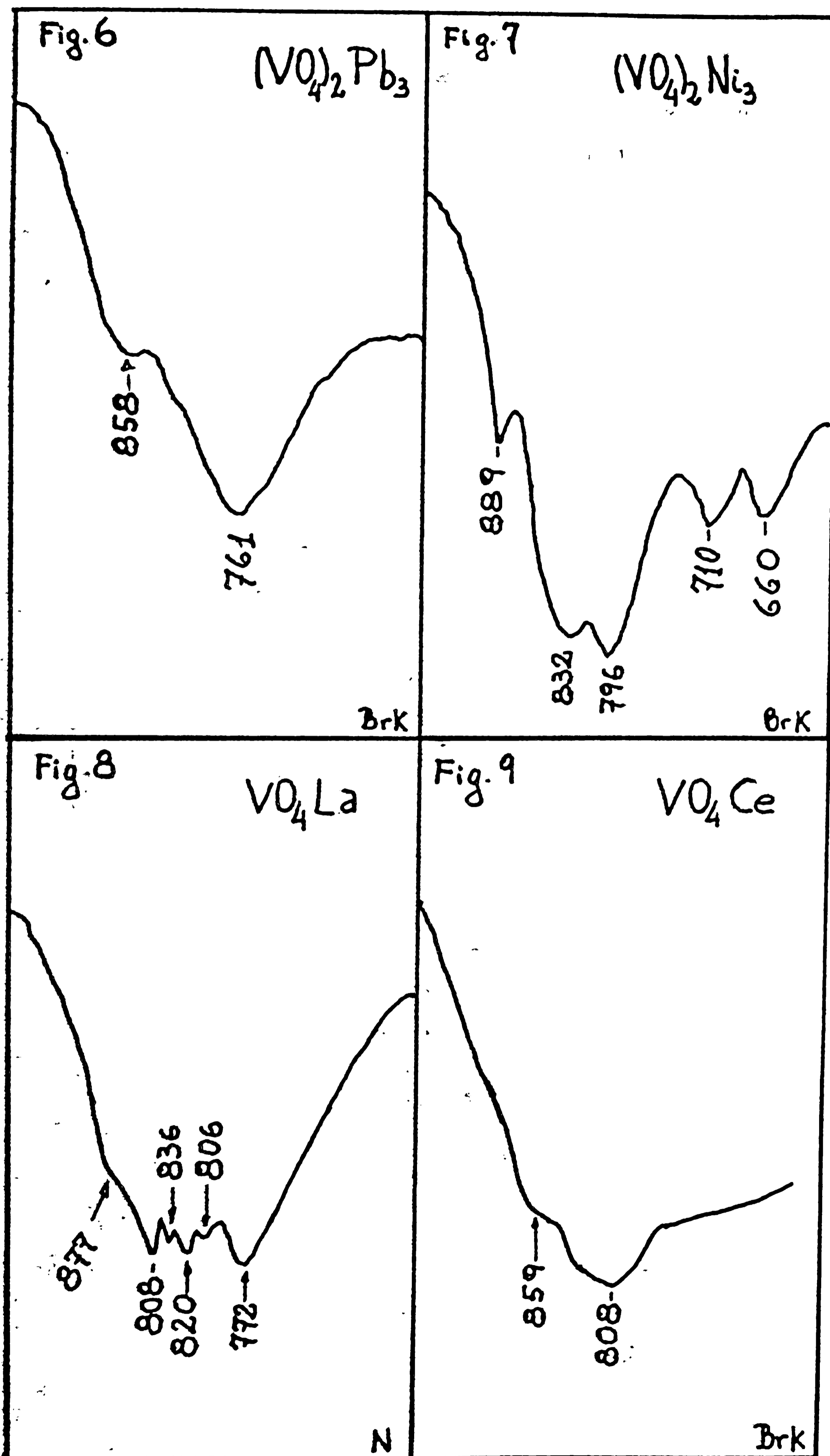
El espectro de IR puede verse en la Fig.6; como era de esperar, el mismo es enteramente similar en su forma general al observado para los ortovanadatos de estroncio y de bario. Como en esos casos, tampoco en éste puede llegar a verse la banda debida al modo ν_4 y el modo ν_3 aparece, igual que antes, perfectamente desdoblado en sus dos componentes (858 y 761 cm^{-1}).

4.- Los ortovanadatos de níquel y cinc.

a) $(\text{VO}_4)_2\text{Ni}_3$: Se lo preparó por reacción entre óxido de níquel y pentóxido de vanadio:



La mezcla de óxidos se calentó lentamente hasta llegar a 450°C y



luego se mantuvo a esa temperatura durante tres horas. Se dejó enfriar, se molió y se volvió a calcinar durante cinco horas más a 500-550 °C. Se dejó enfriar, se molió nuevamente y se repitió la calcinación a 500-550 °C, durante otras ocho horas. Se obtuvo un polvo microcristalino de color amarillo oscuro, ligeramente verdoso. La mejor de esas preparaciones arrojó los siguientes resultados analíticos:

<u>Muestra N° 7/17</u>	
<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Vanadio = 25,60 %	21,60 %
O activo = 3,90 %	3,40 %
$V/O_{act.} = 6,36$	6,35

Los diagramas de rayos X revelaron la presencia de óxido de níquel como impureza, lo que explica las diferencias observadas en los valores analíticos de Vanadio y oxígeno activo, aunque como se ve la relación $V/O_{act.}$ corresponde perfectamente a la esperada.

Por otro lado, el diagrama de rayos X coincidió muy bien con el obtenido anteriormente por Brisi ²⁶⁾ y confirmó el isotipismo existente entre este ortovanadato y el de magnesio.

Se ensayó también, como otro método preparativo, la reacción entre carbonato de níquel y pentóxido de vanadio:



Se trabaja en la misma forma que antes y los resultados obtenidos por este procedimiento son equivalentes a los de la otra reacción.

De acuerdo con el diagrama de polvo y con los resultados anteriores de Brisi ²⁶⁾, el grupo espacial del ortovanadato de níquel es D_{2h}^{18} y la celda unitaria contiene cuatro fórmulas de $(\text{VO}_4)_2\text{Ni}_3$. Como en el caso del ortovanadato de magnesio, se espera el desdoblamiento total de ν_3 y la activación de ν_1 .

El espectro, que se reproduce en la Fig.7 muestra que también aquí y como sucedía para el ortovanadato de magnesio, no alcanza a producirse el total desdoblamiento de ν_3 ; la banda en 889 cm^{-1} corresponde evidentemente al modo ν_1 y las ubicadas en 832 y 796 cm^{-1} serían entonces dos de las tres componentes esperadas para el estiramiento antisimétrico.

Menos claro resulta el significado de las bandas situadas en 710 y 660 cm^{-1} aunque podrían atribuirse, en principio, y como

se hizo en el caso del $(VO_4)_2Mg_3$, a la vibración Ni-O.

b) $(VO_4)_2Zn_3$: Se lo pudo obtener por la reacción:



la mezcla de reactivos se calienta lentamente, al aire, hasta llegar a 700 °C y luego se mantiene esa temperatura durante cuatro horas. Se enfría y se muele, y el producto vuelve a calcinarse durante ocho horas más a 600-650 °C. Se obtiene un polvo microcristalino de color amarillo claro. El análisis químico de la mejor de las preparaciones realizadas por este método arrojó los siguientes valores:

<u>Muestra N° s/n°</u>	
<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Vanadio = 23,85 %	22,60 %
O activo = 3,76 %	3,68 %
V/O _{act.} = 6,36	6,18

El ortovanadato de cinc es también isotípico con los correspondientes ortovanadatos de magnesio y níquel ²⁷⁾, como pudo ser comprobado con los diagramas de polvo obtenidos, que coincidieron muy bien con el publicado previamente ²⁷⁾.

El espectro de IR es muy similar al obtenido para el ortovanadato de níquel aunque no aparece tan bien definido. La banda correspondiente al modo ν_1 aparece en 895 cm^{-1} , mientras que el modo ν_3 , como sucedía también en los otros casos no se alcanza a ver totalmente desdoblado; las dos bandas se observan en 844 y 793 cm^{-1} . En 660 cm^{-1} aparece una banda muy ancha y poco definida cuyo origen es como antes, incierto; aunque podría suponerse originada por el estiramiento de enlaces cinc-oxígeno.

5.- Los ortovanadatos de los lantánidos livianos y el ortovanadato de itrio.

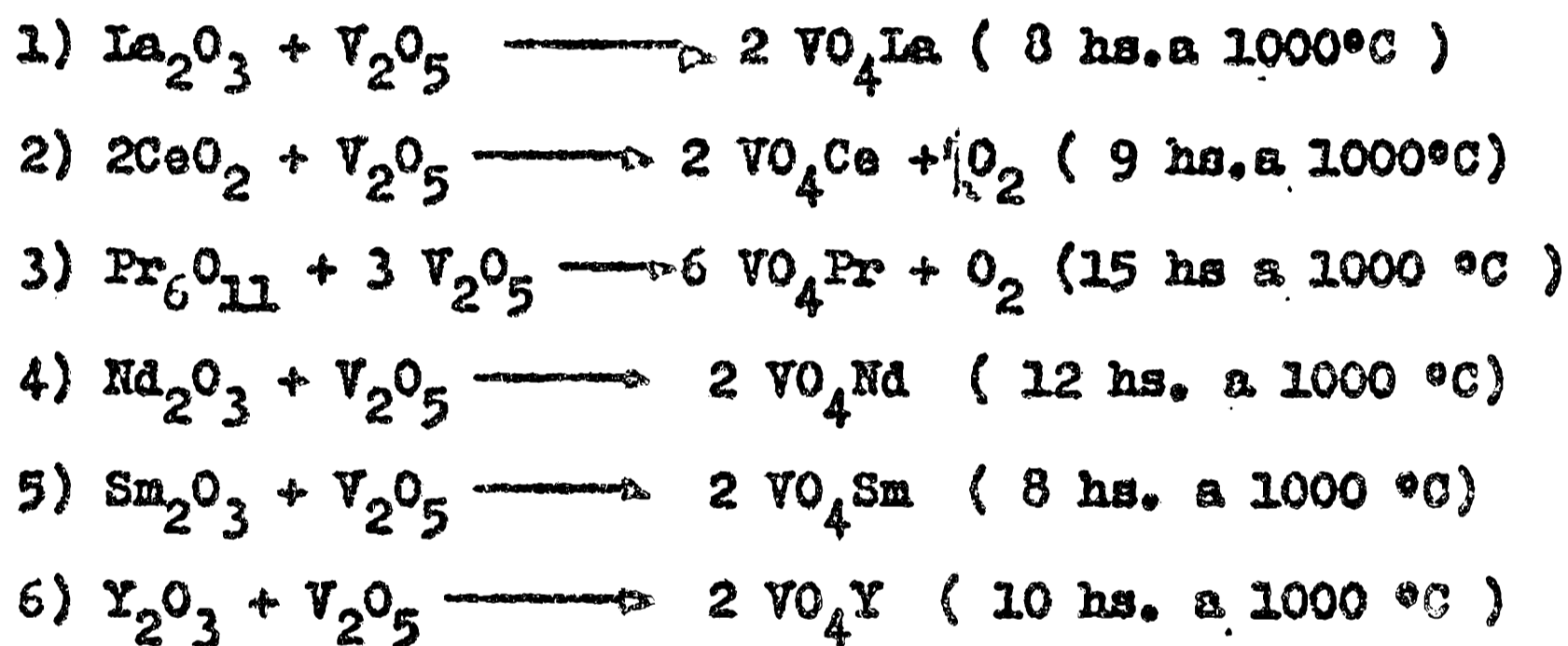
Fueron preparados los ortovanadatos de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario e itrio.

a) Preparación de los reactivos: Para obtener los compuestos citados se empleó la reacción en fase sólida entre el pentóxido de vanadio y los óxidos correspondientes.

Puesto que aparte del Nd_2O_3 , no se disponía de esos óxidos, se los tuvo que preparar a partir de los nitratos respectivos; para ello se precipitaron cuantitativamente los oxalatos correspondientes, y estos una vez purificados perfectamente por sucesivos lavados con agua caliente se secaron y calcinaron durante tres o cuatro horas a 1000°C . En esas condiciones se obtienen los compuestos siguientes: La_2O_3 de color blanco, CeO_2 de color rosado, Pr_6O_{11} de color negro y Sm_2O_3 de color amarillo claro ¹¹⁶⁾, y para el itrio se obtiene el óxido Y_2O_3 de color blanco.

El pentóxido de vanadio empleado fue, en todos los casos una droga pro análisis.

b) Preparación de los ortovanadatos: Los procesos y tiempos de calentamiento figuran resumidos a continuación:



En todos los casos, las mezclas de óxidos fueron calcinadas al aire, y de acuerdo con las indicaciones de Schwarz ¹⁵⁸⁾ la temperatura se hizo subir muy lentamente (durante 5-7 hs.) hasta 1000°C de manera de evitar la fusión del V_2O_5 no transformado ($\text{PF} = 660^\circ\text{C}$). Además, en todos los casos la reacción fue interrumpida una vez (al cabo de 4-6 horas) para moler el producto y luego volver a calcinarlo.

Los compuestos obtenidos se presentan en forma de polvos microcristalinos, de los que el de lantano es blanco, los de itrio y samario son blanco amarillentos, el de praseodimio es verde claro, el de cerio negro y el de neodimio rosado pálido.

c) Análisis químico de los productos: Se determinó vanadio y oxígeno activo en todas las muestras, excepto en el caso del VO_4Sm del que no se pudo obtener sino una cantidad muy pequeña. Los datos de estos análisis se dan a continuación:

Muestra N°	Compuesto	% Vanadio		% O _{act.}	
		Calc.	Hallado	Calc.	Hallado
s/n°	VO ₄ La	20,08	19,50	3,16	3,04
7/5	VO ₄ Ce	19,94	20,00	3,14	3,24
7/12	VO ₄ Pr	19,97	19,95	3,13	3,28
7/18	VO ₄ Nd	19,60	20,02	3,09	3,22
7/4	VO ₄ Y	25,00	24,20	3,93	3,85

Se puede anticipar que los resultados de estos análisis están afectados por un error mayor que el habitual, debido fundamentalmente a las muy pequeñas cantidades de muestra con que debieron realizarse los mismos.

d) Diagramas de polvo y estructuras cristalinas: De todas las muestras se obtuvieron los correspondientes diagramas de polvo, y con los mismos se trató de confirmar los datos cristalográficos, ya que sobre algunos de ellos existen discrepancias en la literatura.

1) VO₄La: Según Gambino y Guare⁶²⁾, el producto obtenido por reacción entre V₂O₅ y La₂O₃ no puede ser identificado concluyentemente como VO₄La ya que su diagrama de rayos X es sumamente complejo y diferente del de todos los otros ortovanadatos de tierras raras. Sin embargo, en forma independiente y casi simultánea, Schwarz¹⁵⁸⁾ pudo establecer que el VO₄La se forma efectivamente por la reacción citada y que el mismo posee una estructura cristalina totalmente diferente a la de los otros ortovanadatos lantánidos, comprobando que es isotípico con las formas de alta temperatura de los fosfatos de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio y gadolinio; y que tiene por lo tanto, la estructura de la monazita y de la huttonita (SiO₄Th)¹³²⁾.

Nuestros diagramas de rayos X confirmaron este punto, ya que el diagrama del VO₄La es enteramente similar al observado para estos dos minerales. En la Tabla IX hemos reunido los valores de los espaciados interplanares y las intensidades relativas obtenidas de ese diagrama de polvo.

El grupo espacial de los fosfatos isotípicos con estructura de monazita es C_{2h}⁵ con cuatro fórmulas por celda unitaria^{119,186)}

y por lo tanto éste será seguramente el grupo espacial que corresponde también al VO_4La .

TABLA IX

Diagrama de polvo del VO_4La

Radiación: K_α del cobre (filtrada con Ni)

Angulo (2θ) barrido: 7-70 °

<u>$d_{\text{obs.}}$</u>	<u>I/I_0</u>	<u>$d_{\text{obs.}}$</u>	<u>I/I_0</u>
5,48	7	2,493	11
4,99	10	2,341	11
4,86	12	2,281	15
4,35	15	2,227	17
4,20	7	2,193	12
3,64	25	2,017	23
3,411	68	1,993	3
3,226	100	1,973	10
3,095	22	1,841	10
2,978	47	1,820	9
2,729	15	1,797	15
2,550	20	1,761	10
2,522	10	1,701	12

y algunas líneas débiles más.

ii) Ortovanadatos de cerio, praseodimio, neodimio y samario:

Los diagramas de rayos X de todos estos compuestos son muy similares y muestran una gran analogía con el del circon (SiO_4Zr), con lo que se confirman los datos de Schwarz ¹⁵⁸⁾ quien determinó que a todos los ortovanadatos lantánidos, a excepción del de lantano, les corresponde la estructura citada, por lo que son tetragonales y su grupo espacial es D_{4h}^{19} con cuatro fórmulas de VO_4In ($\text{In} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) por celda unitaria.

En base a los datos del diagrama de rayos X del SiO_4Zr (Fichero ASTM, ficha N° 6-0266) se procuró indiciar las reflexiones observadas para poder calcular posteriormente los parámetros de las respectivas celdas unitarias, ya que como los

datos de los respectivos diagramas de polvo no figuran en la literatura, la determinación de los parámetros de la celda unitaria puede servir también para confirmar la identidad de los productos obtenidos ³¹⁾.

En las Tablas X á XIII, se muestran los espaciados interplanares observados y los calculados en base al índice que también se incluye, conjuntamente con las intensidades relativas observadas.

Al pie de cada Tabla figuran asimismo los valores calculados para los parámetros de las celdas unitarias y se los compara con los valores obtenidos por Schwarz ¹⁵⁸⁾.

Para determinar los espaciados se calibró el aparato con las líneas del diagrama del cloruro de sodio y con esos datos se construyó un gráfico de espaciados observados en función de los espaciados verdaderos: con ese gráfico se corrigieron todos los valores leídos para todos los ortovanadatos. Se prefirió emplear este proceso en lugar del usual del Standard interno ¹¹⁾, para no impurificar las pequeñas cantidades de muestra de que se disponía.

De todas maneras puede apreciarse que la concordancia entre los valores de los parámetros por nosotros calculados y los obtenidos por Schwarz es muy buena.

iii) VO₄Y: También el diagrama de rayos X de este compuesto es muy similar al de los cuatro ortovanadatos recién discutidos, lo que confirma los resultados de Schwarz ¹⁵⁸⁾ y de Gambino y Guare ⁶²⁾ y refirman asimismo el hallazgo de estos últimos autores, en el sentido de que los datos que para este compuesto figuran en el fichero ASTM (ficha 4-0457) no son correctos.

En la Tabla XIV figuran los valores encontrados en el estudio del diagrama de polvo de este compuesto, como asimismo los parámetros calculados para la celda unitaria, valores, que como se ve, coinciden muy bien con los publicados por Schwarz.

TABLA IDatos cristalográficos para el VO_4Ca Radición: K_α del cobre (filtrada con Ni)Angulo (2θ) barrido: $22-52^\circ$

<u>h k l</u>	<u>$d_{\text{obs.}}$</u>	<u>$d_{\text{calc.}}$</u>	<u>I/I₀</u>
2 0 0	3,71	3,71	100
2 1 1	3,04	2,95	5
1 1 2	2,94	2,90	37
2 2 0	2,626	2,630	11
2 0 2	2,450	2,450	2
3 0 1	2,310	2,310	9
1 0 3	2,037	2,120	5
3 2 1	1,960	1,960	6
3 1 2	1,900	1,900	29
4 0 0	1,858	1,858	9

Parámetros de la celda unitariaEste trabajo

$$a = 7,42 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 6,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Schwarz (158)

$$a = 7,398 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$c = 6,498 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

TABLA XIDatos cristalográficos para el VO₂Prh k l Radiación: K α del cobre (filtrada con Ni)Angulo(2 θ) barrido: 22-52°

<u>h k l</u>	<u>d_{obs.}</u>	<u>d_{calc.}</u>	<u>I/I₀</u>
2 0 0	3,693	3,693	100
2 1 1	2,943	2,950	9
1 1 2	2,760	2,700	73
2 2 0	2,610	2,610	17
2 0 2	2,438	2,402	4
3 0 1	2,303	2,300	13
1 0 3	2,075	2,095	11
3 2 1	1,952	1,950	9
3 1 2	1,901	1,900	40
4 0 0	1,843	1,841	13

Parámetros de la celda unitariaEste trabajoSchwarz 158)

a = 7,38 \pm 0,02 Å

a = 7,367 \pm 0,003 Å

c = 6,58 \pm 0,02 Å

c = 6,468 \pm 0,003 Å

TABLE XIIDatos cristalográficos para el VO₂NdRadiación: K_α del cobre (filtrada con Ni)Angulo (2θ) barrido: 22-53 °

<u>h k l</u>	<u>d_{obs.}</u>	<u>d_{calc.}</u>	<u>I/I₀</u>
2 0 0	3,67	3,67	100
2 1 1	2,922	2,995	8
1 1 2	2,738	2,739	48
2 2 0	2,596	2,592	15
2 0 2	2,423	2,420	3
3 0 1	2,287	2,290	12
1 0 3	2,063	2,063	6
3 1 1	1,940	1,941	6
3 1 2	1,884	1,884	37
4 0 0	1,836	1,836	15

Parámetros de la celda unitariaEste trabajo

$$a = 7,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 6,45 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Schwara 158)

$$a = 7,335 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$c = 6,434 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

TABLA XIIIDatos cristalográficos para el VO₄SmRadiación: K_α del cobre (filtrada con Ni)Angulo (2θ) barrido: 22-55 °

<u>h k l</u>	<u>d_{obs.}</u>	<u>d_{calc.}</u>	<u>I/I₀</u>
2 0 0	3,620	3,620	100
2 1 1	2,884	2,893	9
1 1 2	2,713	2,719	62
2 2 0	2,564	2,560	13
2 0 2	2,391	2,340	1
3 0 1	2,260	2,242	11
1 0 3	2,040	2,045	7
3 2 1	1,916	1,918	8
3 1 2	1,861	1,861	43
4 0 0	1,812	1,806	10

Parámetros de la celda unitaria

<u>Este trabajo</u>	<u>Schwarz</u> 158)
a = 7,24 ± 0,02 Å	a = 7,266 ± 0,003 Å
c = 6,40 ± 0,02 Å	c = 6,394 ± 0,003 Å

TABLA XIVDatos cristalográficos para el VO₄YRadiación: K_α del cobre φ filtrada con Ni)Angulo (2θ) barrido: 20-55°

<u>h k l</u>	<u>d_{obs.}</u>	<u>d_{calc.}</u>	<u>I/I₀</u>
2 0 0	3,570	3,570	100
1 1 2	2,672	2,660	58
2 2 0	2,528	2,522	12
2 0 2	2,368	2,358	3
3 0 1	2,231	2,222	10
1 0 3	2,014	2,007	4
3 2 1	1,888	1,885	4
3 1 2	1,834	1,834	50
4 0 0	1,788	1,786	12

Parámetros de la celda unitariaEste trabajo

$$a = 7,14 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

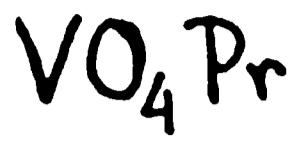
$$c = 6,26 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Schwarz 158)

$$a = 7,213 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

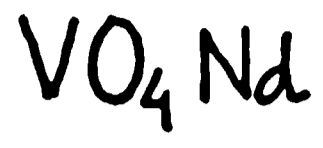
$$c = 6,291 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Fig. 10



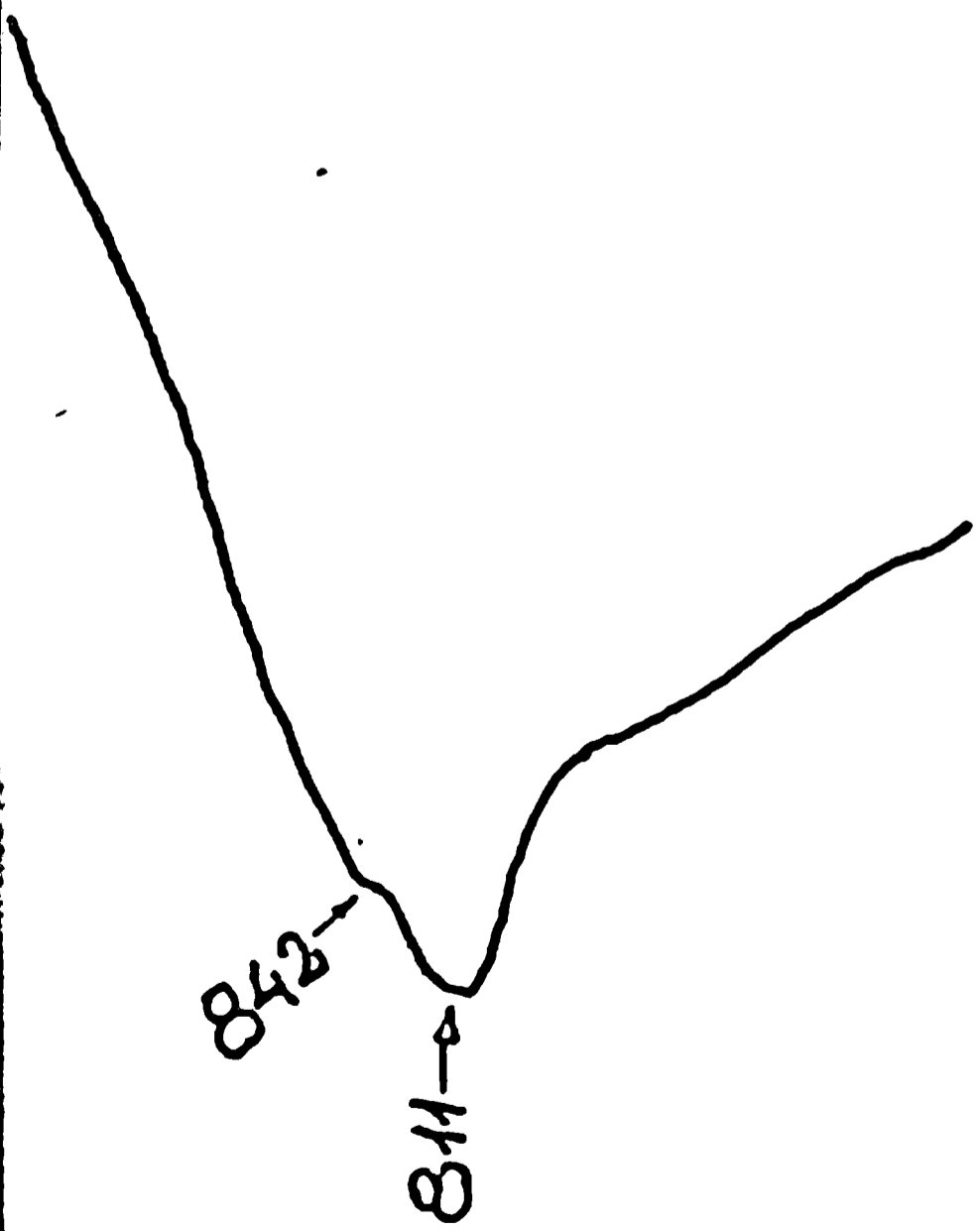
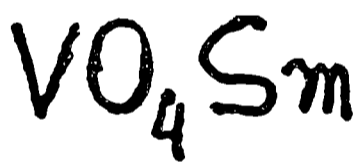
Brk

Fig. 11



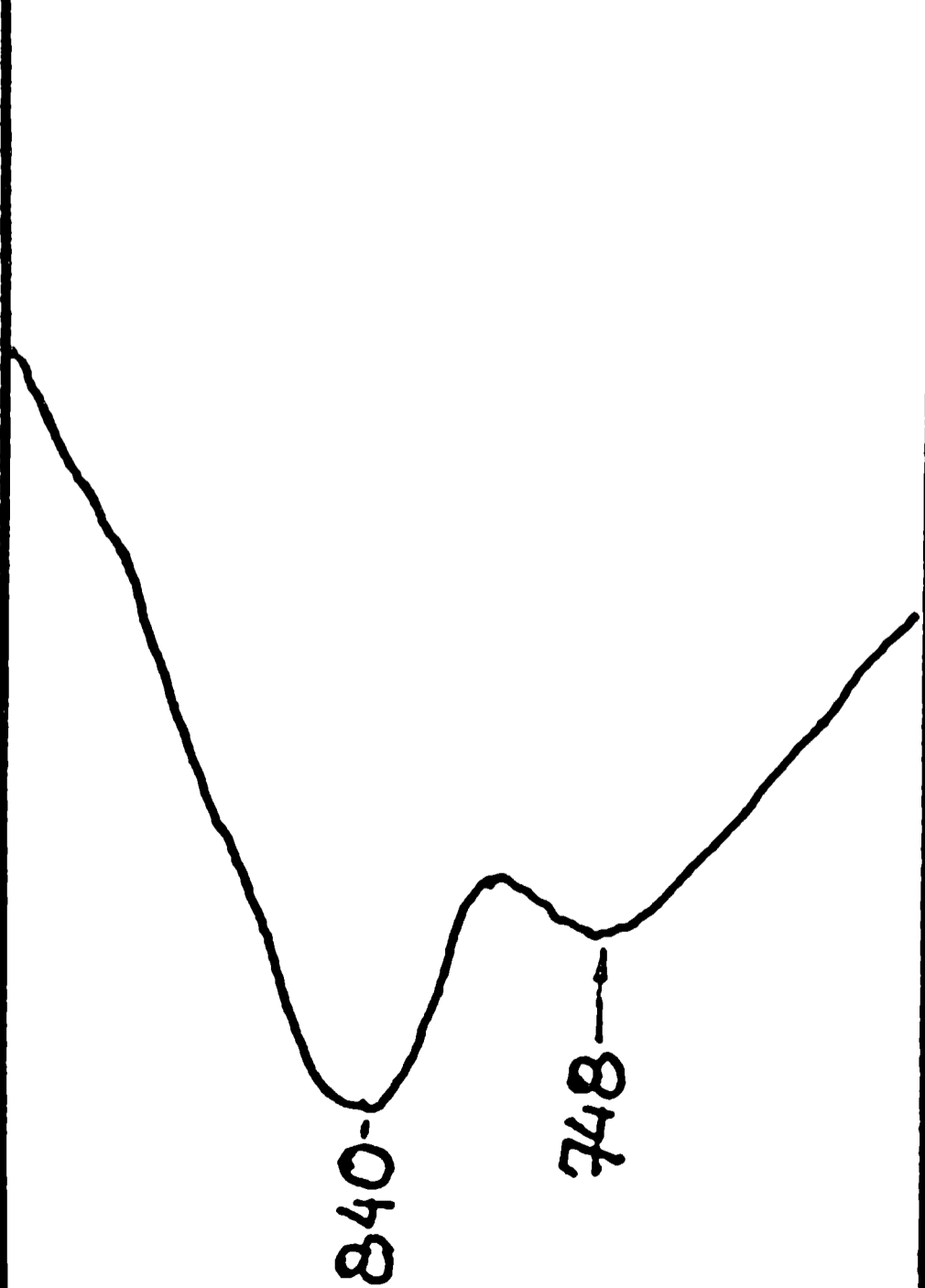
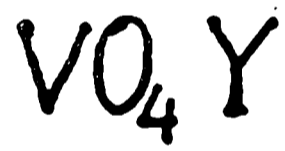
Brk

Fig. 12



Brk

Fig. 13



Brk

e) Espectros de IR:

i) VO₄La: Para el grupo espacial C_{2h}^5 se espera que todos los aniones estén ubicados en las posiciones generales de simetría C_1 (83). Si se consulta la Tabla V podrá verse que en esa situación resultan activos en el IR todos los modos de vibración, de forma que en la zona que cubre nuestro aparato debe verse el modo ν_3 desdoblado en sus tres componentes y también el modo ν_1 debe tornarse activo.

En la Fig. 8 puede verse que en realidad aparece un número mayor de bandas que el predicho por las reglas de la simetría de los sitios. Algo muy similar fue observado para el caso de los fosfatos de tierras raras isotípicos con el VO₄La (84). En principio, puede suponerse que las dos bandas más pequeñas que aparecen en el espectro (836 y 806 cm⁻¹) pueden ser originadas por acoplamientos interiónicos en la celda unitaria, como lo sugieren las no muy grandes diferencias de frecuencia con respecto a las bandas más intensas (848, 820 y 772 cm⁻¹). Aunque por otro lado no pueden descartarse como origen de las bandas adicionales las posibles combinaciones de las componentes de $\nu_2 + \nu_4$ que para la simetría C_1 son todas activas en el IR (84). La pequeña inflexión que aparece en 877 cm⁻¹ debe corresponder seguramente al modo ν_1 .

ii) VO₄Ce, VO₄Pr, VO₄Nd y VO₄Sm:

En todos estos compuestos los aniones ocupan uno de los dos conjuntos de sitios de simetría D_{2d} , por lo que solamente se espera un desdoblamiento de ν_3 en dos componentes (E + E₂). En las figuras 9 y 12, se reproducen los espectros de estos ortovanadatos y como puede apreciarse en las mismas, no alcanza a observarse un desdoblamiento neto de la banda debida a ν_3 , aunque en el caso del cerio y del samario alcanza a verse una pequeña inflexión junto a la banda central.

Otro hecho que llama la atención en estos espectros es la anchura de esa banda central, que es particularmente notable en el caso del cerio.

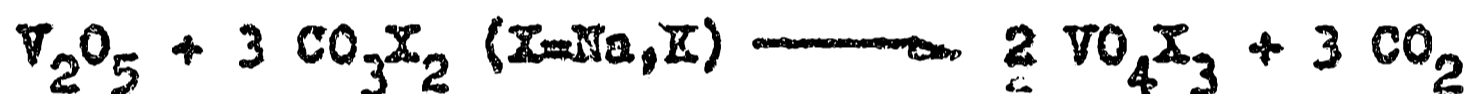
De todas formas las bandas en 808 y 859 cm⁻¹ (inflexión) para el VO₄Ce; 809 cm⁻¹ para el VO₄Pr; 805 cm⁻¹ para el VO₄Nd y 811 y 842 cm⁻¹ (inflexión) para el VO₄Sm son atribuibles al modo ν_3

iii) VO₄Y: Este compuesto presenta un espectro que se diferencia notablemente de los otros, puesto que en él puede verse el desdoblamiento de ν_3 en forma muy nítida (Fig.13). Este hecho podría tal vez atribuirse, al mayor poder polarizante del itrio (derivado de su menor radio iónico) en relación con el de los lantánidos antes considerados.

El espectro de la Fig.13 es también muy similar al publicado recientemente ¹²⁰⁾ para el PO₄Y, que es isotípico con el VO₄Y.

6.- Observaciones sobre los espectros de IR de los ortovanadatos de sodio y potasio.

La preparación de estos dos ortovanadatos fue intentada por reacción en fase sólida entre el pentóxido de vanadio y los carbonatos alcalinos correspondientes:

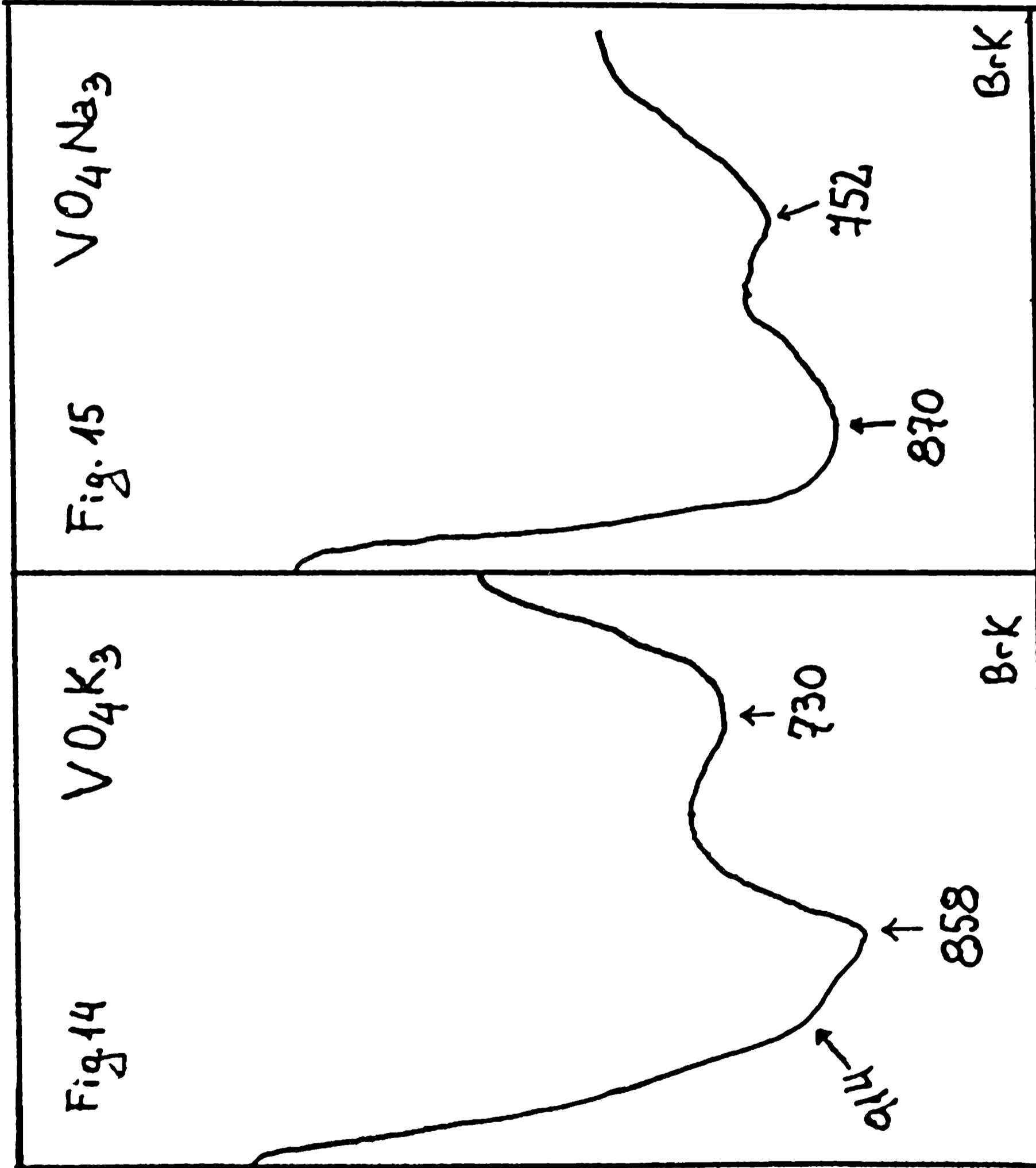


Las mezclas de reactivos se calentaron durante varias horas a 600-700 °C, realizando algunas moliendas intermedias.

En ambos casos se obtuvieron polvos microcristalinos blancos, fácilmente solubles en agua. Los diagramas de rayos X de estos productos mostraron ser bastante complejos y el gran número y la diversidad de líneas presentes indicaban que evidentemente los productos así obtenidos eran bastante impuros, suposición que fue confirmada por los análisis químicos correspondientes. La carencia de datos estructurales para estos, y otros compuestos que se suponía podían ser isotípicos con ellos (arseniatos, fosfatos, etc.) nos hizo desistir de la realización de un estudio más completo de estas sustancias.

De todas formas los espectros de IR de los ortovanadatos impuros, que se muestran en las Fig.14 y 15 son bastante similares en su forma general.

Es de hacer notar que un espectro de IR del VO₄Na₃ publicado anteriormente ^{59a)} es bastante similar al aquí obtenido.



Capítulo II

Cromatos

Este capítulo está dedicado al estudio de los cromatos (VI) y (V), en los que no presentan también aniones tetraédricos.

1.- Cromatos (VI):

Los cromatos (VI) han sido objeto de estudios bastante detallados en lo que se refiere a sus métodos de preparación, propiedades químicas generales, estabildades térmicas, estructuras cristalinas, etc.

En cuanto a los estudios por espectroscopía de absorción en el IR, pocos son los trabajos completos que se han realizado hasta la fecha. A este respecto, los más interesantes y amplios son los de Miller y Wilkins¹¹³⁾ y Miller y col.¹¹⁴⁾ y el de Campbell.³⁶⁾

En los dos primeros se recopilaron simplemente los espectros de IR de más de 150 sólidos inorgánicos (en el primer trabajo entre 4000-600 cm^{-1} y en el segundo entre 700 y 400 cm^{-1}) y entre ellos los correspondientes a los cromatos de amonio, sodio, potasio, magnesio, bario, cinc, aluminio y plomo. En cuanto al trabajo de Campbell, en el mismo se presentan los espectros de IR de treinta y dos cromatos, y si bien también se hacen algunas discusiones de orden muy general las mismas son bastante incompletas; aunque la limitación principal de este trabajo radica en que no se dan en detalle los valores de frecuencia de las distintas bandas que aparecen en los espectros, lo que limita muchísimo la utilidad de ese trabajo como fuente rigurosa de información.

Por todo lo expuesto, es que nos vimos en la necesidad de preparar y obtener los espectros de IR de una serie de cromatos (VI), para conocer con exactitud los valores de frecuencias de las bandas que aparecen en esos espectros, ya que los mismos eran imprescindibles para efectuar correlaciones y comparaciones con las demás sustancias estudiadas.

Las vibraciones del ión CrO_4^{2-} : Mediante estudios por espectroscopía de Raman, en solución, Stammreich y col.¹⁶⁷⁾ encontraron los siguientes valores para las frecuencias de vibración del ión CrO_4^{2-} : 847 cm^{-1} para ν_1 ; 348 cm^{-1} para ν_2 ; 884 cm^{-1}

para ν_3 y 368 cm^{-1} para ν_4 :

Los espectros de IR de algunos cromatos (VI):

a) Cromato de potasio: Para el estudio espectroscópico fueron empleadas muestras de origen comercial y de pureza analítica. Muestras de diferente origen dieron idénticos resultados. La estructura cristalina de esta sustancia es bien conocida y fue determinada independientemente por Colby ⁴⁰⁾ y Zachariasen y Ziegler ²⁰³⁾. Pertenece al sistema ortorrómbico, su grupo espacial es D_{2h}^{16} y hay cuatro fórmulas de CrO_4K_2 por celda unidad. El espectro de IR coincide bien en su estructura general con los publicados por Miller y Wilkins ¹¹³⁾ y Campbell ³⁶⁾. El espectro que se muestra en la Fig.16, presenta una banda ancha con un pico muy definido en 873 cm^{-1} y dos inflexiones en 885 y 917 cm^{-1} que pueden asignarse a las tres componentes del modo ν_3 y una banda más nítida en 851 cm^{-1} asignable al modo ν_1 . De acuerdo a las reglas de Halford, los iones cromato deben ocupar los sitios de simetría C_s . En esas condiciones (ver Tabla V) el modo ν_3 debe resultar totalmente desdoblado y el modo ν_1 debe tornarse activo. Estos hechos se ven claramente en la Fig.16, mientras que en los espectros de Miller y Wilkins y Campbell sólo puede observarse una inflexión, hecho que se repite también en un trabajo de Tarte y Nizet ¹⁷⁵⁾ quienes consignan los siguientes valores: 893 y 915 (inflexión) cm^{-1} para las componentes de ν_3 y 853 cm^{-1} para el modo ν_1 . Con los datos obtenidos por Miller y col. ¹¹⁴⁾ en la zona de bajas frecuencias puede intentarse efectuar una asignación para las frecuencias de las vibraciones de deformación (ν_2 y ν_4) que de acuerdo con la Tabla V, deberían aparecer totalmente desdobladas. En realidad, de las cinco bandas esperadas sólo se observan dos (386 y 399 cm^{-1}) que probablemente sean dos de las componentes del modo ν_4 , ya que por lo general se espera que el modo ν_2 presente bandas mucho menos intensas, aunque como bien lo hacen notar Tarte y Nizet ¹⁷⁵⁾ no puede excluirse totalmente la posibilidad de que una banda sea de ν_4 y la otra de ν_2 .

b) Cromato de talio(I): Las muestras fueron obtenidas mezclando soluciones $0,1 \text{ M}$ de cromato de potasio y sulfato talioso. El precipitado se filtró y luego se lavó con abundante cantidad de

Fig. 16

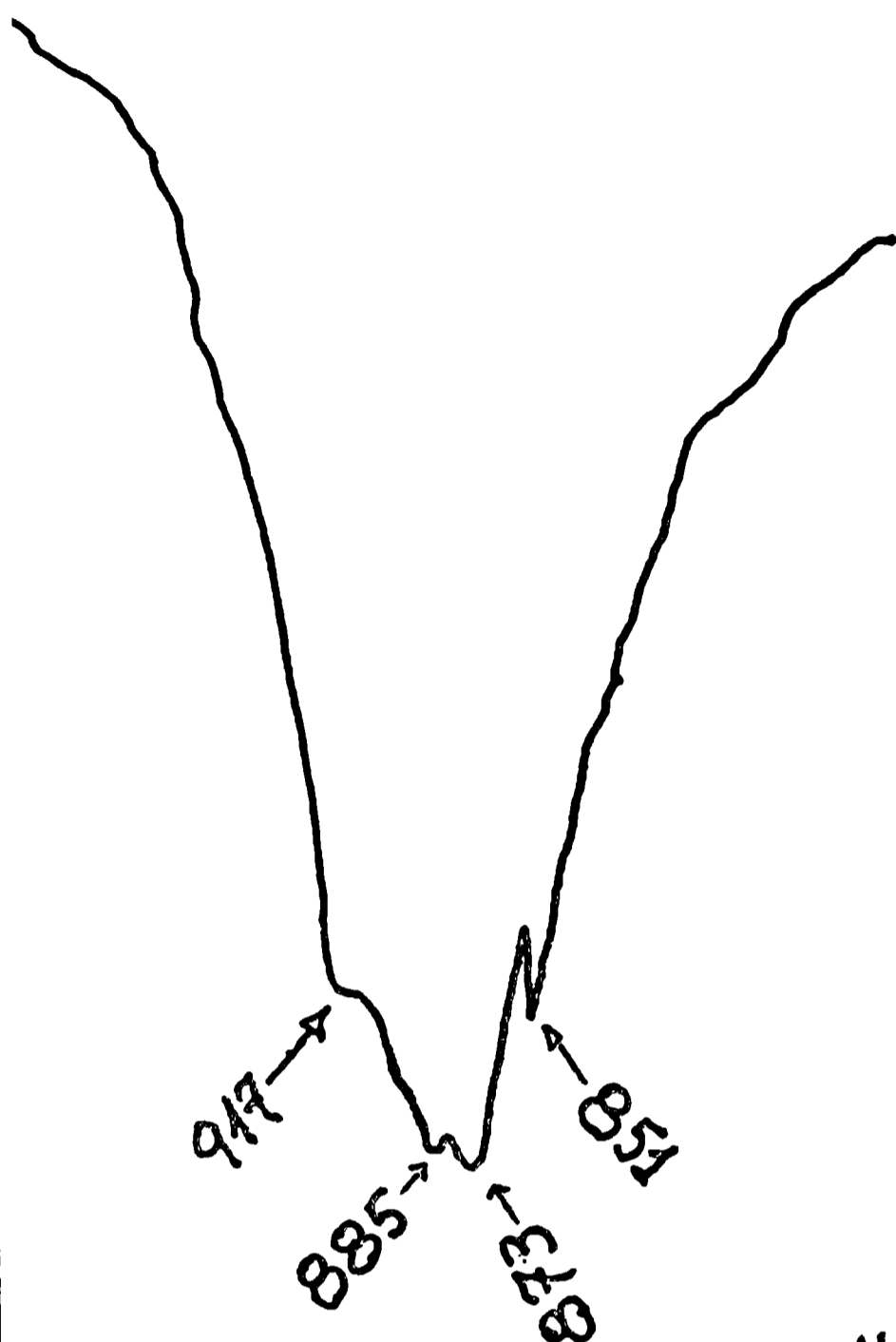
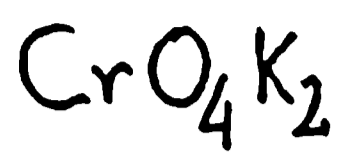


Fig. 17

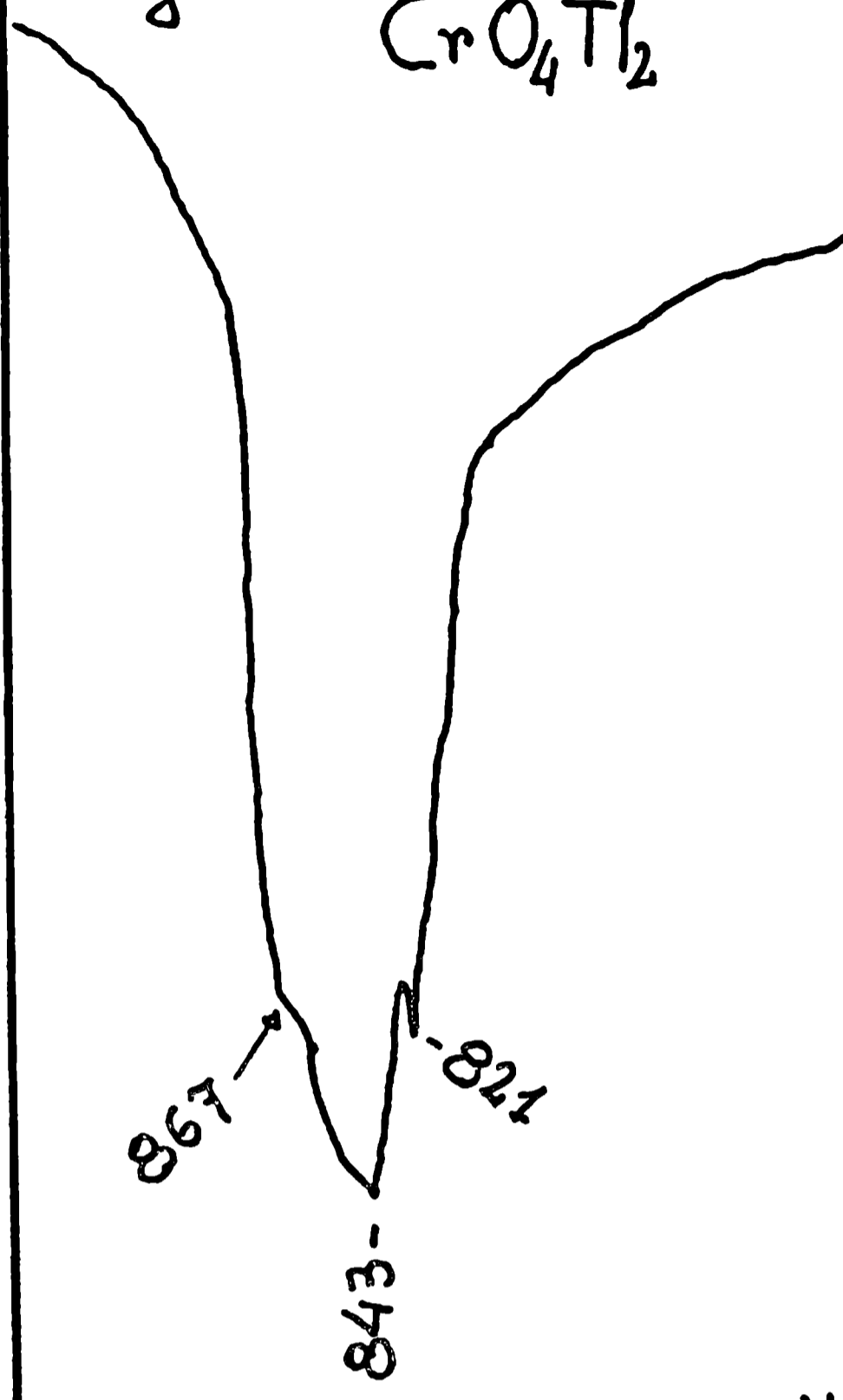
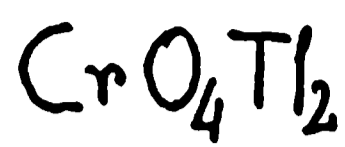


Fig. 18

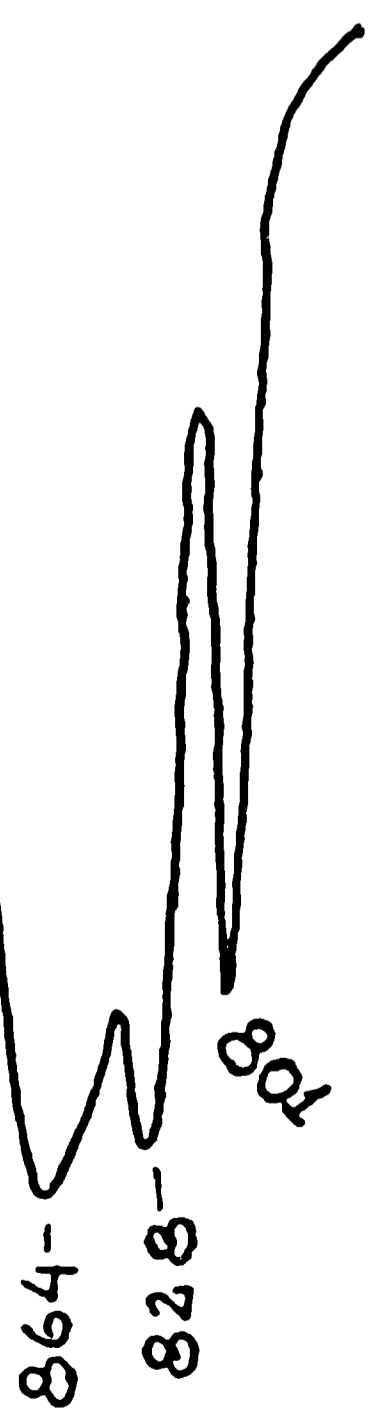
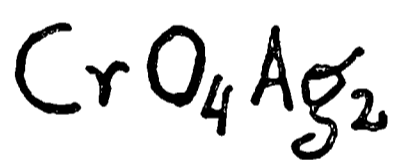
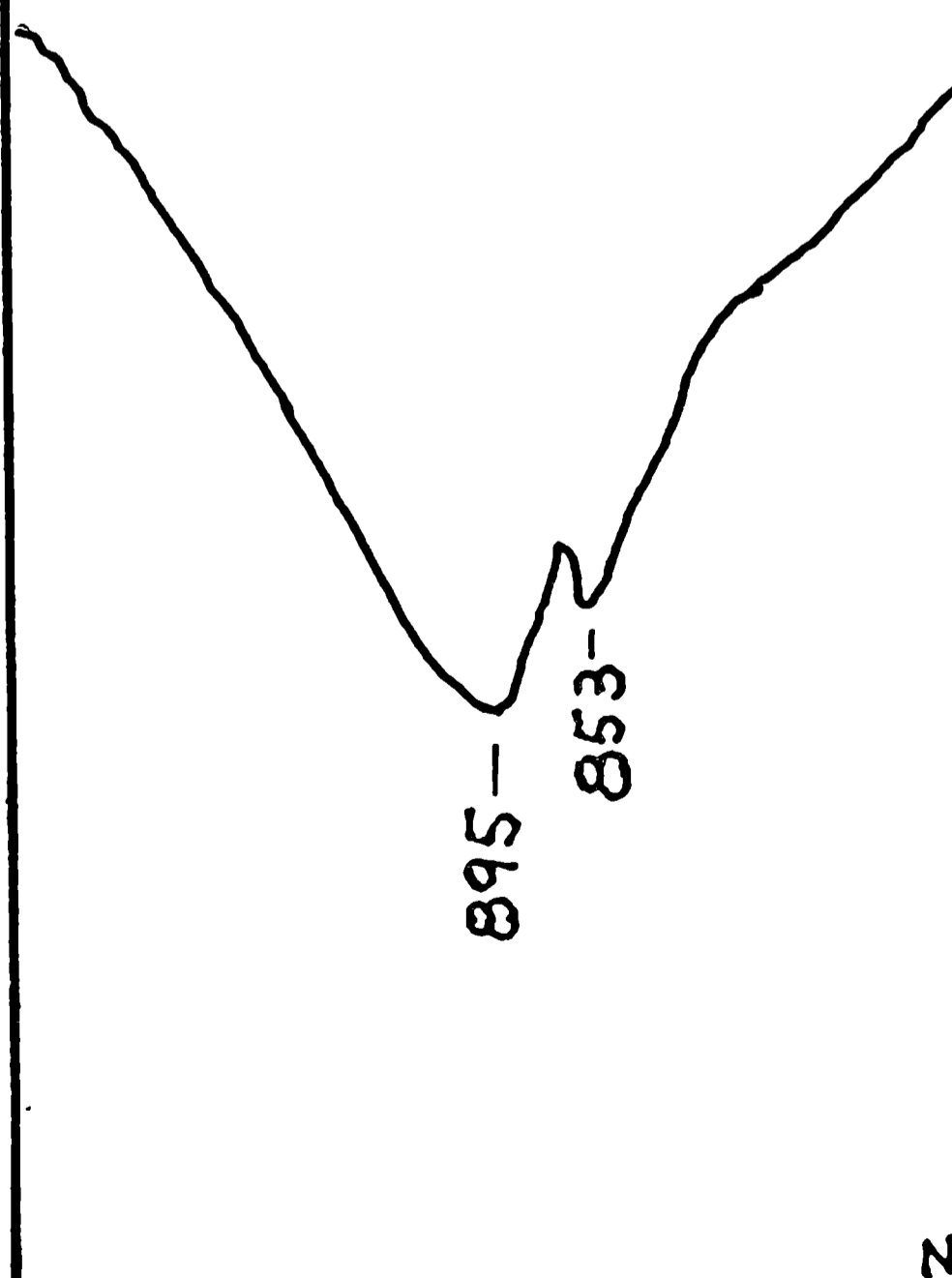
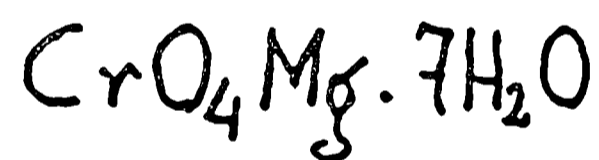


Fig. 19



agua caliente.

La estructura cristalina del cromato de talio fue estudiada por Abbad y Rivoir ¹⁾, quienes establecieron que el mismo es isotípico con los sulfatos de potasio y de talio (I) y por lo tanto lo es también con el CrO_4K_2 . Nuestros diagramas de rayos X confirmaron esas relaciones estructurales, las que permiten esperar que también el espectro de IR del CrO_4Tl_2 sea muy similar al de la sal de potasio.

El espectro de IR, reproducido en la Fig.17, permite ver una banda muy intensa en 843 cm^{-1} y una inflexión en 867 cm^{-1} que pueden corresponder a dos de las componentes del modo ν_3 , mientras que la banda en 821 cm^{-1} corresponde sin duda al modo ν_1 .

Es interesante de destacar que en este caso se obtienen resultados diferentes según la técnica que se emplea para obtener los espectros de IR. El que se muestra en la Fig.17 fue obtenido con la técnica de suspensiones en Nujol y es perfectamente reproducible y estable, mientras que si se trabaja con el método de pastillas de BrK se obtiene un espectro diferente (dos bandas muy intensas en 948 y 887 cm^{-1} y una tercera muy fina y bien definida en 860 cm^{-1}). Sin duda estas diferencias son originadas, como se observó en otros casos durante este trabajo, por fenómenos de intercambio en la pastilla.

Como veremos enseguida, también en el caso del CrO_4Ag_2 se observó un fenómeno similar.

c) Cromato de plata:

1) Preparación: Se empleó la técnica descrita por Hayek y col. 78) mediante la que se logra realizar una precipitación lenta del producto, y obtener así cristales bien formados de cromato de plata. En vasos separados se prepararon soluciones 1 M de nitrato de plata y cromato de amonio y se las llevó a pH 11 con amoníaco. Las soluciones resultantes, perfectamente limpias, se mezclaron en proporción estequiométrica y la mezcla se introdujo en un balón provisto de un refrigerante para calentar a reflujo. Se calentó durante unas 12 horas y de esta forma al irse volatilizando lentamente el amoníaco, los iones plata que van quedando en libertad reaccionan con los iones cromato en las condiciones adecuadas para que se produzca una buena cristalización.

Los cristales obtenidos se filtraron sobre una placa de poro mediano y se lavaron varias veces con agua fría y luego con etanol y acetona. Por último se secaron en una estufa a 120 °C durante dos horas.

Estos cristales son de color verde negruzco, color que contrasta con los precipitados rojizos que se obtienen habitualmente al mezclar en forma directa soluciones de cromato de potasio y nitrato de plata; sin embargo cuando los cristales se muelen finamente toman también el característico color rojo ladrillo. Este hecho nos induce a pensar que el color se debe directamente al grado de división de los cristales.

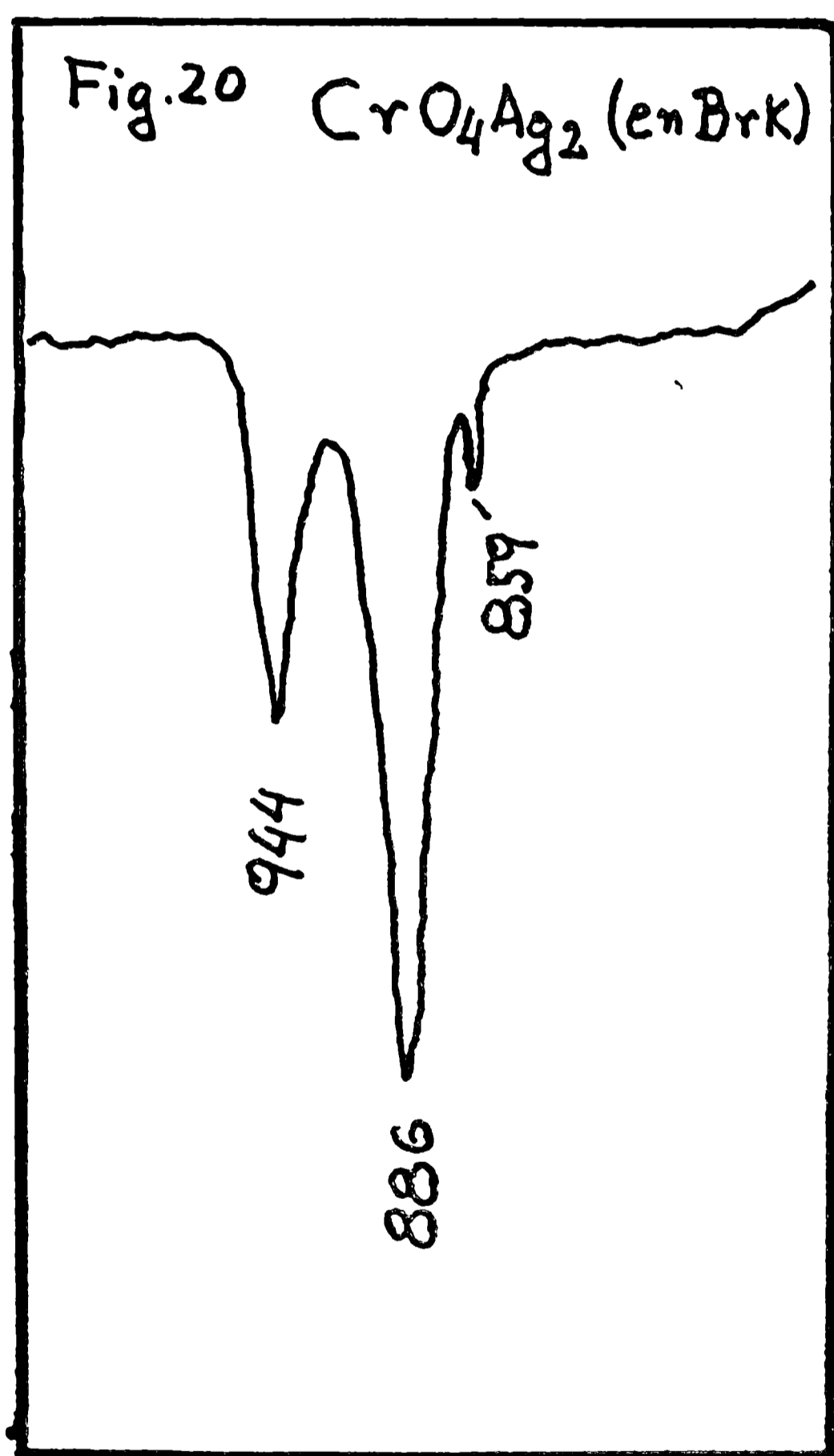
ii) Estructura cristalina: La estructura cristalina de este compuesto no es conocida y su diagrama de polvo, cuyos datos se reproducen en la Tabla XV, no es comparable a ninguno de los pertenecientes a los otros compuestos preparados en este trabajo. En principio, y de acuerdo con las reglas estructurales de Gattow ⁶⁴⁾ se debería esperar que este compuesto fuera isotípico con el sulfato de sodio o con el β -sulfato de potasio; pero de los estudios de su diagrama de rayos X surgió de inmediato que este no era el caso, de manera que parece ser que el CrO_4Ag_2 sería una excepción a las citadas reglas estructurales.

Tampoco pudo lograrse un indiciado adecuado de las reflexiones, empleando algunos de los métodos analíticos usuales ^{11,31)}, de manera que para resolver este problema será necesario recurrir a estudios con monocristales.

iii) Espectro de IR: El espectro se reproduce en la Fig.18. Las dos bandas, en 864 y 828 cm^{-1} corresponden sin duda a dos de las componentes del modo ν_3 y la banda en 801 cm^{-1} debe corresponder al modo ν_1 .

Muy interesante resulta también el estudio del espectro que se obtiene cuando se emplea la técnica de pastillas de BrK (ver Fig:20). Un espectro enteramente similar a este fue obtenido en las mismas condiciones de trabajo por Campbell ³⁶⁾, y nosotros hemos podido observar asimismo un espectro de este tipo para algunos otros cromatos.

Puede admitirse, en principio, que el espectro observado corresponda al ion cromato "aislado" en una matriz de BrK ^{36,48)}, y en



estas condiciones parece ser que la simetría no es mayor que O_{3v} puesto que se pueden ver dos bandas (944 y 886 cm^{-1}) asignables a componentes de ν_3 y una más pequeña (859 cm^{-1}) asignable al modo ν_1 .

TABLA XV

Diagrama de polvo del CrO_4Ag_2

Radiación: K_α del cobre (filtrada con Ni)

Angulo (2θ) barrido: 15-63°

<u>$d_{\text{obs.}}$</u>	<u>I/I_0</u>	<u>$d_{\text{obs.}}$</u>	<u>I/I_0</u>
5,03	35	2,296	4
4,09	5	2,100	8
2,788	100	2,044	4
2,773	18	1,942	7
2,656	5	1,704	15
2,519	5	1,662	4
2,425	2	1,616	5

d) Observaciones sobre los espectros de IR de los cromatos de sodio tri y tetrahidratados.

El espectro de IR del $\text{CrO}_4\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, es el único que ha sido estudiado en detalle ⁵⁴⁾ y en el mismo pudo ser observada una banda muy intensa en 895 cm^{-1} y asignada a ν_3 y una banda en 845 cm^{-1} asignada a ν_1 . En las zonas de bajas frecuencias se pudieron observar también dos bandas, en 350 y 390 cm^{-1} que fueron asignadas a ν_2 y ν_4 respectivamente.

Miller y Wilkins ¹¹³⁾ estudiaron también el espectro de un cromato de sodio hidratado, aunque no aclaran de cuál se trata.

Nosotros hemos podido obtener el espectro de IR del cromato de sodio tetrahidratado (Coleman y Bell, p.a.). En el mismo, pudimos observar dos bandas asignables a componentes del modo

ν_3 situadas en 911 y 888 cm^{-1} y una banda menos intensa en 858 cm^{-1} asignable a ν_1 .

Las bandas originadas en las vibraciones de las moléculas de agua fueron observadas en 3350 cm^{-1} (banda muy ancha y mal definida) y 1673 cm^{-1} (banda intensa y nítida).

La carencia de datos estructurales, impide realizar una discusión más detallada de estos espectros.

e) Cromato de magnesio heptahidratado:

i) Preparación: Se empleó el método descripto por Heinrich,⁸²⁾ de acuerdo con el mismo se disolvieron 12,5 g de óxido de cromo (VI) en 25 ml de agua; a esta solución se le agregó, en pequeñas porciones y agitando continuamente, una cantidad suficiente de óxido de magnesio hasta llevar la solución a pH 7. Se filtró rápidamente, y el líquido límpido resultante se concentró lentamente sobre un baño de agua a 60 °C y trabajando a presión reducida en un evaporador rotatorio. La evaporación se continuó hasta obtener un líquido siruposo de color rojo, entonces se enfrió rápidamente a 2-3 °C, notándose de inmediato la precipitación del producto, de color amarillo intenso. El precipitado se filtró empleando una placa de vidrio poroso y se lavó varias veces con etanol. Finalmente se lavó con dos porciones de 40 ml de éter etílico y se guardó en un desecador de vacío sobre KOH.

ii) Estructura cristalina: Westenbrink¹⁹²⁾ determinó que el $\text{CrO}_4\text{Mg}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ es isotípico con los sulfatos heptahidratados de níquel, magnesio y cinc. Por lo tanto, le debe corresponder al grupo espacial D_2^4 , con cuatro fórmulas por celda unidad.¹⁶⁾ Nuestros diagramas de rayos X confirmaron esa estructura.

iii) Espectro de IR: De acuerdo a la estructura cristalina los iones CrO_4^{2-} deben ocupar, en el cristal, sitios de simetría C_1 , en estas condiciones las nueve vibraciones del tetraedro son activas en el IR (ver Tabla V), de manera que en la región en que fueron obtenidos nuestros espectros, se deben esperar cuatro bandas. En la Fig.19 se muestra el espectro, obtenido en Nujol. Se observan sólo dos bandas, de las cuales la más intensa, centrada en 895 cm^{-1} corresponde al modo ν_3 y la otra, en 853 cm^{-1} al modo ν_1 .

Como se ve, no alcanza a producirse el desdoblamiento que producen las reglas de la simetría de los sitios, cosa que también pudo observarse en el caso de los sulfatos heptahidratados de níquel y cinc⁸⁴⁾; aunque de todas maneras el espectro que presentamos aparece mucho mejor definido que los publicados por Miller y Wilkins¹¹³⁾ y Campbell³⁶⁾.

En la zona de frecuencias altas hemos podido observar las bandas correspondientes a los modos de vibración de las moléculas de agua: una banda muy ancha y poco definida centrada aproximadamente en 3380 cm^{-1} y otra mejor definida en 1628 cm^{-1} con una

pequeña inflexión en 1650 cm^{-1} .

También en este caso, cuando se emplea la técnica de pastillas de BrK para obtener el espectro, se puede observar una rápida transformación en la forma y posición de las bandas, obteniéndose finalmente un espectro que presenta tres bandas bastante anchas e intensas ($948, 889$ y 857 cm^{-1}); en este caso seguramente la presencia de moléculas de agua en el cristal favorece el intercambio en la pastilla ¹⁰⁸⁾.

f) Cromato de calcio:

i) Preparación: Se empleó una modificación de la técnica de Milbauer y Doskar ¹¹¹⁾. Se lo precipitó agregando una solución de cloruro de calcio (400g/litro) sobre otra de cromato de potasio (saturada). Se trabajó a 20°C , y las soluciones una vez mezcladas se dejaron 24 horas en reposo. El precipitado obtenido se filtró y se lavó varias veces con una solución saturada de cromato de calcio.

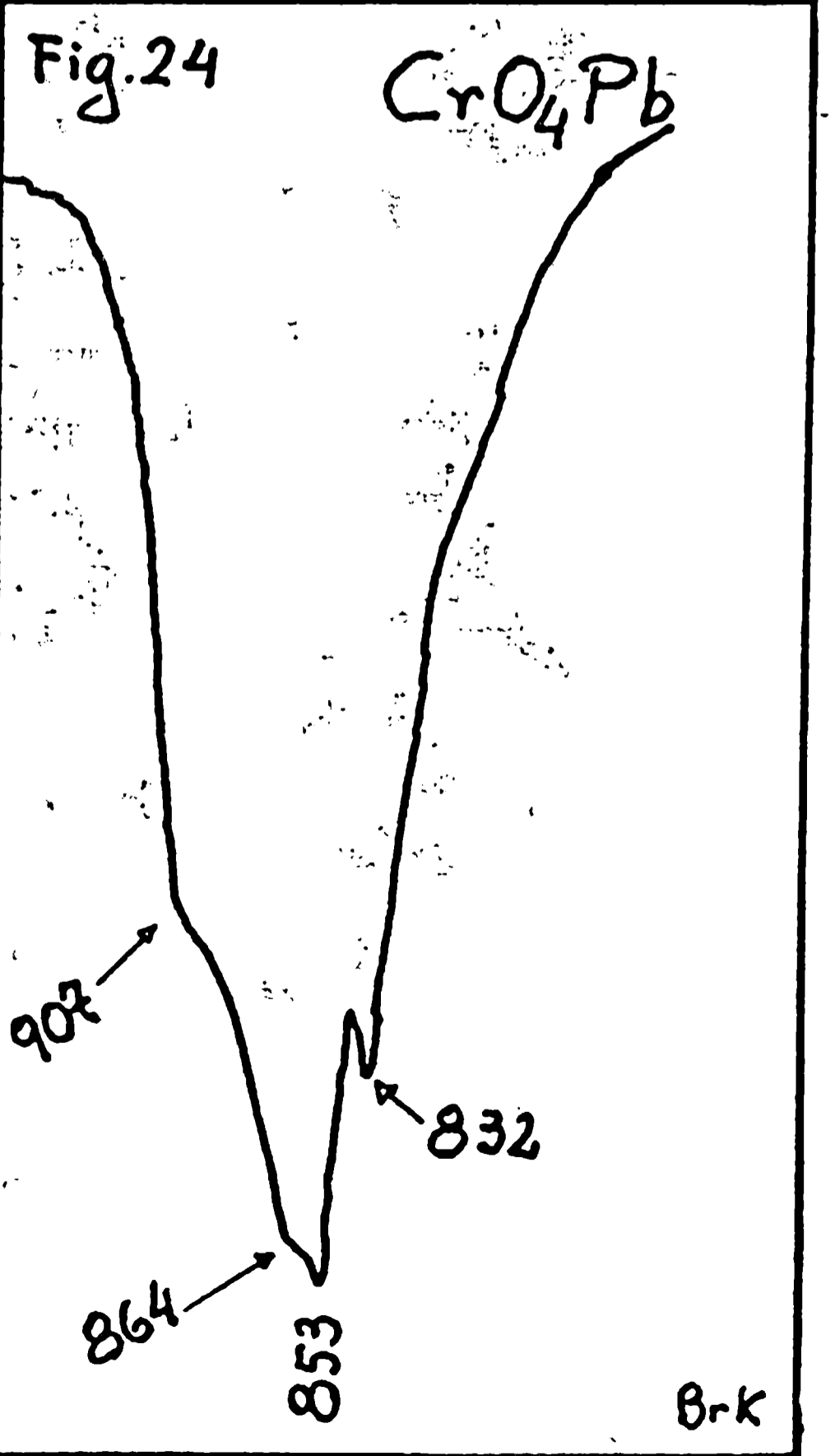
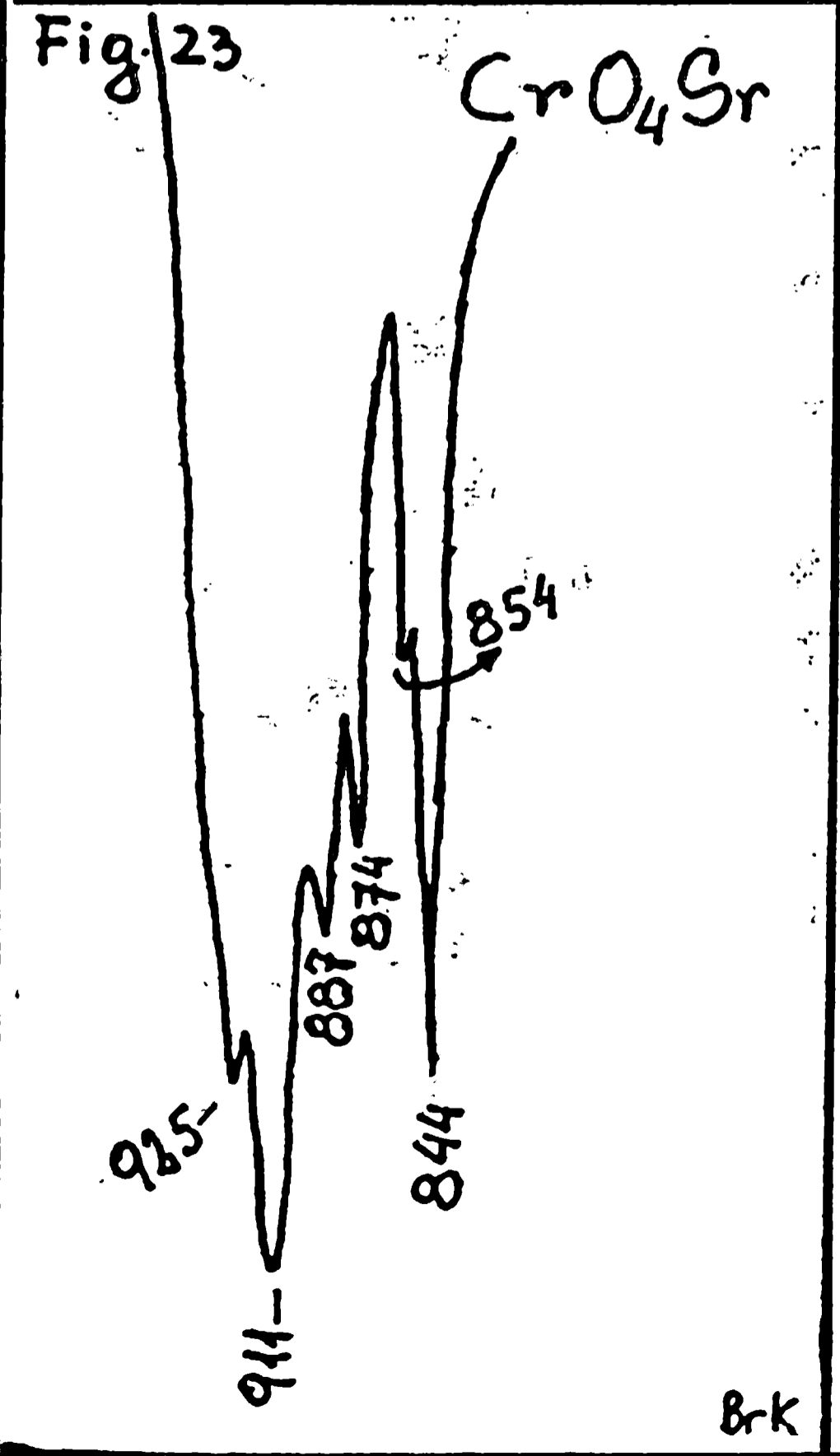
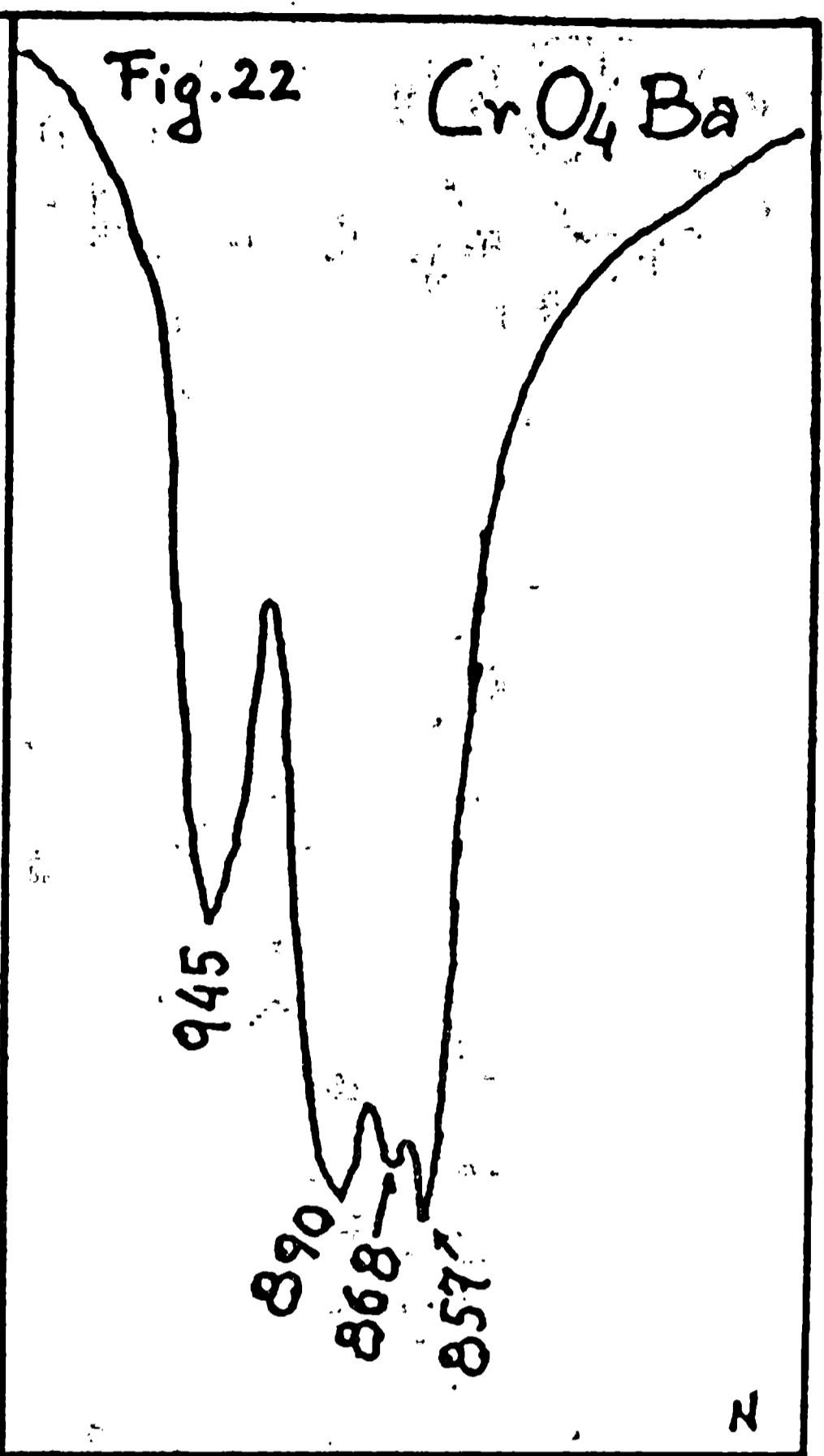
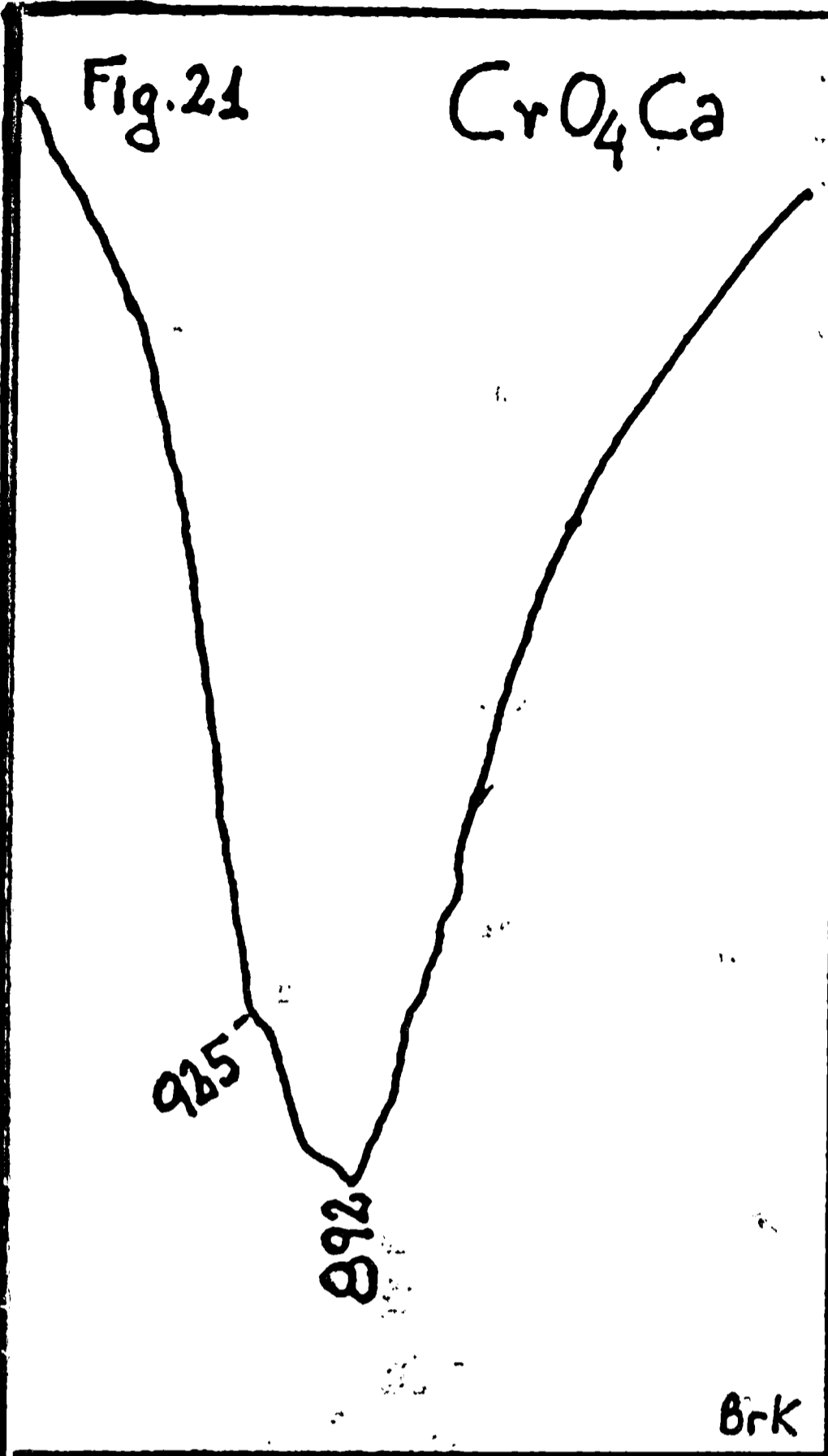
ii) Estructura cristalina: Fue determinada por Clouse ^{38,39)} quien estableció que el cromato de calcio es isomorfo con el SiO_4Zr y es, por lo tanto, tetragonal. Su grupo espacial es D_{4h}^{19} y la celda unitaria contiene cuatro fórmulas de CrO_4Ca .

iii) Espectro de IR: Los iones CrO_4^{2-} ocupan en este caso, sitios de simetría D_{2d} y consultando la Tabla V puede verse que en esta situación la única violación de las reglas de selección establecidas para el ión libre consiste en el desdoblamiento de las bandas triplemente degeneradas en dos componentes.

En la Fig. 21 se puede ver este desdoblamiento: una banda muy ancha centrada en 892 cm^{-1} y una pequeña inflexión en 925 cm^{-1} .

g) Cromato de bario: Se preparó por precipitación a partir de soluciones $0,1 \text{ M}$ de nitrato de bario y cromato de potasio. El precipitado obtenido se filtró y lavó repetidas veces con agua hirviente. La estructura cristalina es bien conocida ¹⁴⁰⁾, el grupo espacial es D_{2h}^{16} y en la celda unitaria ortorrómbica hay cuatro fórmulas de CrO_4Ba .

El espectro de IR, que se muestra en la Fig. 22, coincide muy bien en su forma general con los previamente publicados ^{36,113,175)}.



De acuerdo a los datos estructurales, los iones cromato deben ocupar en este caso sitios de simetría C_{2h} , lo que significa una remoción total de todas las degeneraciones y prohibiciones. En la Fig. 22 se ven claramente las tres componentes del modo ν_3 (945, 890 y 868 cm^{-1}) y la banda en 857 cm^{-1} que debe corresponder al modo ν_1 . Tarte y Nizet¹⁷⁵⁾ dan para estas bandas los valores de 949, 894 y 873 cm^{-1} (ν_3) y 860 cm^{-1} (ν_1). En la zona de bajas frecuencias aparecen tres bandas poco intensas (375, 392 y 422 cm^{-1})¹¹⁴⁾.

h) Cromato de estroncio: Se preparó en forma similar al anterior, a partir de soluciones de nitrato de estroncio y cromato de potasio.

La estructura cristalina, determinada recientemente¹⁴⁰⁾, demostró que su grupo espacial es C_{2h}^5 y que en la celda unitaria monoclinica existen cuatro fórmulas de CrO_4Sr .

De acuerdo a esto los iones cromato deben ocupar en el cristal las posiciones generales de simetría C_1 ⁸⁸⁾, por lo que se espera que el modo ν_3 se desdoble totalmente en sus tres componentes y que también ν_1 se torne activo. Sin embargo, en el espectro reproducido en la Fig. 23 se puede ver que el número de bandas es mayor que el esperado, lo que abre la posibilidad de que el espectro en este caso esté dominado por factores dinámicos. La simetría de correlación predice¹²⁷⁾ que en este caso el modo ν_3 resultará desdoblado en cuatro componentes activas en el IR y el modo ν_1 en dos. De todas maneras nos parece poco probable que los efectos dinámicos puedan manifestarse realmente en forma intensa, precisamente en el cromato de estroncio, cuando en el compuesto similar de plomo, apenas si se alcanzan a vislumbrar desdoblamientos atribuibles a efectos estáticos, siendo que por regla general se espera que en los compuestos con cationes más pesados se hagan más visibles los efectos de la simetría de correlación¹⁶⁸⁾. Por esta razón, otra posible explicación es que las bandas adicionales puedan deberse a acoplamiento interiónicos en la celda unidad. De esta forma en la banda en 844 cm^{-1} (ν_1) la inflexión en 854 cm^{-1} puede justificarse por ese tipo de interacción y lo mismo sucede con el par 887-874 cm^{-1} ubicado en la zona del modo ν_3 , que pueden considerarse como las dos componentes de una de las fundamentales desdobladas por acoplamiento.

Las otras componentes de ν_3 aparecen en 925 y 911 cm^{-1} . De todas formas es innegable que los efectos dinámicos juegan un papel preponderante en este caso, ya que cualquiera de los dos razonamientos propuestos implica siempre la consideración de interacciones en la celda unitaria.

1) Cromato de plomo: Se preparó por reacción entre soluciones diluidas de acetato de plomo y cromato de potasio, lavando el precipitado formado con abundante cantidad de agua caliente. El estudio de su estructura cristalina demostró que es isotípico con el cromato de estroncio, lo que confirma resultados publicados anteriormente ¹⁴⁰⁾.

El espectro de IR que se muestra en la Fig. 24, está mucho menos definido que el del cromato de estroncio. El modo ν_3 se manifiesta en forma de una banda muy ancha centrada en 853 cm^{-1} y dos pequeñas inflexiones en 864 y 907 cm^{-1} , mientras que la banda debida al modo ν_1 aparece en 832 cm^{-1} . En la zona de bajas frecuencias, Miller y col. ¹¹⁴⁾ observaron una sola banda, en 388 cm^{-1} .

2.- Cromatos (V):

Mientras que los compuestos de cromo (II), cromo (III) y cromo (VI) son ya conocidos desde hace mucho tiempo y son relativamente fáciles de obtener y manejar, el conocimiento de la química de los compuestos del cromo (V) y de otros estados de oxidación menos frecuentes (-2, 1 y 4) ^{92,161)} es mucho más reciente.

Los primeros compuestos de cromo (V) fueron preparados por Weiland y col. ¹⁸⁷⁻¹⁸⁹⁾ quienes estabilizaron este estado de oxidación por formación de diversos oxoclorocomplejos. El primer compuesto binario de cromo (V), el F_5Cr , fue obtenido por v. Wartenberg ¹⁸⁵⁾ en 1941.

Recién a partir de 1953, Scholder y col. ¹⁴⁹⁾ pudieron obtener diversos oxocompuestos con Cr (V) en estado de gran pureza. Scholder y Suchy ¹⁵⁴⁾ lograron preparar los cromatos (V) de estroncio y bario y posteriormente Scholder y Schwarz ¹⁵²⁾¹⁵³⁾, prepararon los correspondientes cromatos (V) de litio, sodio y calcio. En fecha más reciente Schwechow ¹⁶¹⁾ logró preparar el cromato (V) de potasio, y en estado de pureza menor las

correspondientes sales de rubidio y cesio. También han podido prepararse algunos cromatos (V) con estructura de hidroxapatita, de fórmula general $(\text{CrO}_4)_3\text{M}_5\text{OH}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ y Ba) 15,153,154,193) En general los cromatos (V) más estables son los de bario y estroncio, mientras que los alcalinos son mucho menos estables y más difíciles de obtener en estado de pureza adecuada para estudios espectroscópicos. Por este motivo es que para este estudio hemos preparado los cromatos (V) de calcio, estroncio y bario, con los que hemos podido reunir información suficiente con respecto a las vibraciones cromo (V)-oxígeno.

a) Cromato (V) de bario:

Para preparar este compuesto estudiamos tres de los métodos de síntesis citados en la literatura:

1) Reacción entre CrO_4Ba y $\text{Ba}(\text{OH})_2$: 149,154)

Cuando se calcinan mezclas de CrO_4Ba y $\text{Ba}(\text{OH})_2$, en corriente de nitrógeno y a 800-1000 °C, en las proporciones requeridas por la ecuación:



se obtienen generalmente productos del color verde característico del cromato (V) de bario.

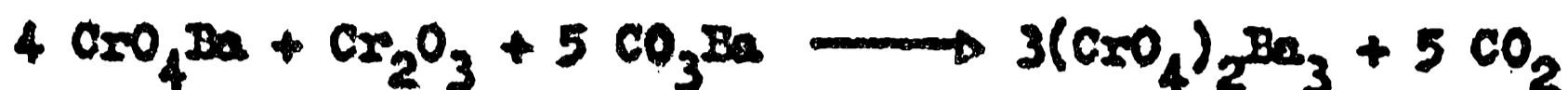
Preparación de los reactivos: El cromato (VI) de bario se preparó en la forma indicada anteriormente (ver inc.g de la primera secc. de este cap.). El hidróxido de bario anhidro, se obtuvo a partir del $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ p.a. . Para ello, unos 3 o 4 gramos del octohidrato se colocaron en una navecilla de níquel la que se introdujo en una pistola secadora de alto vacío, empleándose como líquido calefactor el etilenglicol (P.E.=200°C). El tratamiento se efectuó durante unas cuatro horas, al cabo de las cuales se obtiene el producto anhidro.

Resultados de esta reacción: Se hicieron diversas experiencias en las que 1-2 g de la mezcla $\text{CrO}_4\text{Ba}/\text{Ba}(\text{OH})_2$ se calcinaron a temperaturas que oscilaban entre 800 y 1000 °C y en corriente de nitrógeno puro, durante tres horas. Se dejó enfriar, en corriente de nitrógeno y el producto, previa molienda volvió a ser calcinado otras tres horas en las mismas condiciones que antes. En todos los casos se obtuvieron productos de color verde oscuro, pero no nos fue posible obtener mediante esta

técnicos productos perfectamente puros. En general, y como lo revelaron los espectros de IR y el análisis químico, había siempre cantidades más o menos importantes de cromato (VI) como impureza.

ii) Reacción entre CrO_4Ba , Cr_2O_3 y CO_3Ba : 153)

Esta reacción que transcurre de acuerdo a la ecuación:



dio resultados algo mejores que la anterior.

Preparación de los reactivos: El cromato de bario se preparó como antes. El Cr_2O_3 se obtuvo por descomposición térmica del dicromato de amonio, en un crisol de níquel:



El producto se lavó varias veces con agua caliente y luego se calcinó a 600 °C durante cuatro horas. El carbonato de bario empleado fue un reactivo de pureza analítica.

Resultados de esta reacción: En general se trabajó con 2-3 g de mezcla. La navecilla con los reactivos se introducía en el horno, en corriente de nitrógeno puro y la temperatura se iba elevando muy lentamente. Al cabo de cinco ^{horas} aproximadamente, se llegaba a los 1000 °C y luego se mantenía esa temperatura durante cuatro horas. Se enfriaba, en corriente de nitrógeno, se molía el producto y se volvía a calcinarlo otras cuatro horas en las mismas condiciones. El análisis químico de varias muestras obtenidas por este procedimiento indicaba productos más puros que en el caso anterior, aunque de todas maneras todavía los espectros de IR revelaban la presencia de CrO_4Ba .

iii) Reacción entre CrO_4Ba y CO_3Ba : 154)

Este proceso fue el que permitió obtener las muestras más puras. La reacción transcurre según:



Se realizaron una serie de experiencias en las que se empleaban 1-2 g de la mezcla de reactivos, la que se calcinaba en corriente de nitrógeno puro a temperatura de 900 °C. Como antes, la temperatura se hacía llegar muy lentamente hasta la temperatura de reacción y luego se la mantenía unas 3 horas.

El producto, enfriado en corriente de nitrógeno se molía y se volvía a calcinar nuevamente durante dos o tres horas más en las mismas condiciones.

El análisis químico de la mejor de esas preparaciones, arrojó los siguientes valores:

<u>Muestra N° 51</u>	
<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Cromo = 16,15 %	16,40 %
O activo = 4,97 %	5,06 %
Cr/O _{act.} = 3,24 %	3,26 %

b) Cromato (V) de estroncio:

Habiendo comprobado que los resultados mejores en el caso del $(CrO_4)_2Ba_3$ se obtenían mediante la reacción entre el carbonato y el cromato (VI) respectivos, se preparó el cromato (V) de estroncio por ese mismo método ¹⁵⁴⁾:



Los reactivos necesarios fueron obtenidos por precipitación a partir de sales solubles de estroncio y purificados por lavados prolongados con agua caliente.

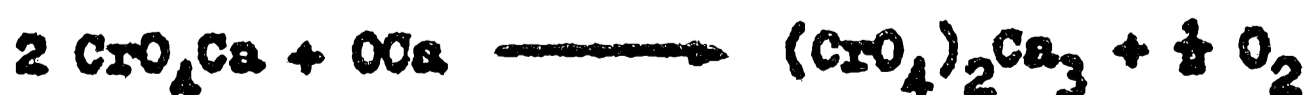
Como en el caso del compuesto de bario, se trabajó en corriente de nitrógeno puro y seco y a temperaturas de 900-950 °C. El tiempo total de calcinación fue, en todas las experiencias, de unas seis horas; con un enfriamiento y molienda intermedios.

El análisis químico de la mejor de las preparaciones se muestra seguidamente:

<u>Muestra N° 7/2</u>	
<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Cromo = 21,10%	20,85 %
O activo = 6,47%	6,51 %
Cr/O _{act.} = 3,26	3,20

c) Cromato de calcio:

Se empleó el método de preparación de Scholder y Schwarz ¹⁵³⁾:



empleándose en todos los casos un ligero exceso de óxido de calcio (0,1-0,2 moles) según lo aconsejan dichos autores.

Uno o dos gramos de esa mezcla se introdujeron en el horno y se calcinaron en corriente de nitrógeno puro a 850 °C durante dos horas. Se dejó enfriar en corriente de nitrógeno y el producto después de ser molido se volvió a calcinar nuevamente, en las mismas condiciones que antes durante una o dos horas más. La mejor de esas preparaciones arrojó los siguientes datos analíticos:

<u>Muestra N° 7/13</u>	
<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Cromo = 29,50%	Cromo = 26,40%
O activo = 9,03%	O activo = 8,02%
Cr/O _{act.} = 3,25	Cr/O _{act.} = 3,29

Como puede verse, tanto los valores porcentuales de Cr como de O activo encontrados son más bajos que los calculados; esto es atribuible al exceso de OCa con que se trabajó. Pero, por otra parte, puede apreciarse que la relación Cr/O_{act.} está muy cerca del valor calculado lo que confirma que todo el cromo está, en este compuesto como Cr (V).

d) Propiedades de los cromatos (V) de bario, estroncio y calcio:

Todos estos compuestos se presentan en forma de polvos microcristalinos, de color verde oscuro en el caso de los cromatos de estroncio y bario y de color azul negruzco en el caso del compuesto de calcio. Las muestras puras se disuelven total y rápidamente en ácidos minerales diluidos. En metanol absoluto, y aún en caliente, son estables, pero en el agua se hidrolizan rápidamente. En medio ácido se desproporcionan prácticamente en forma instantánea:



En el aire seco son estables hasta temperaturas de unos 100 °C, pero por encima de esta, comienzan a oxidarse rápidamente a cromatos (VI).

e) Estructuras cristalinas:

1) Cromatos (V) de bario y estroncio: El estudio de los respectivos diagramas de rayos X (152, 154) demostró que ambos compuestos son isotípicos con los respectivos fosfatos, por lo que su grupo espacial es D_{3d}^5 con un peso fórmula por celda unidad (193).

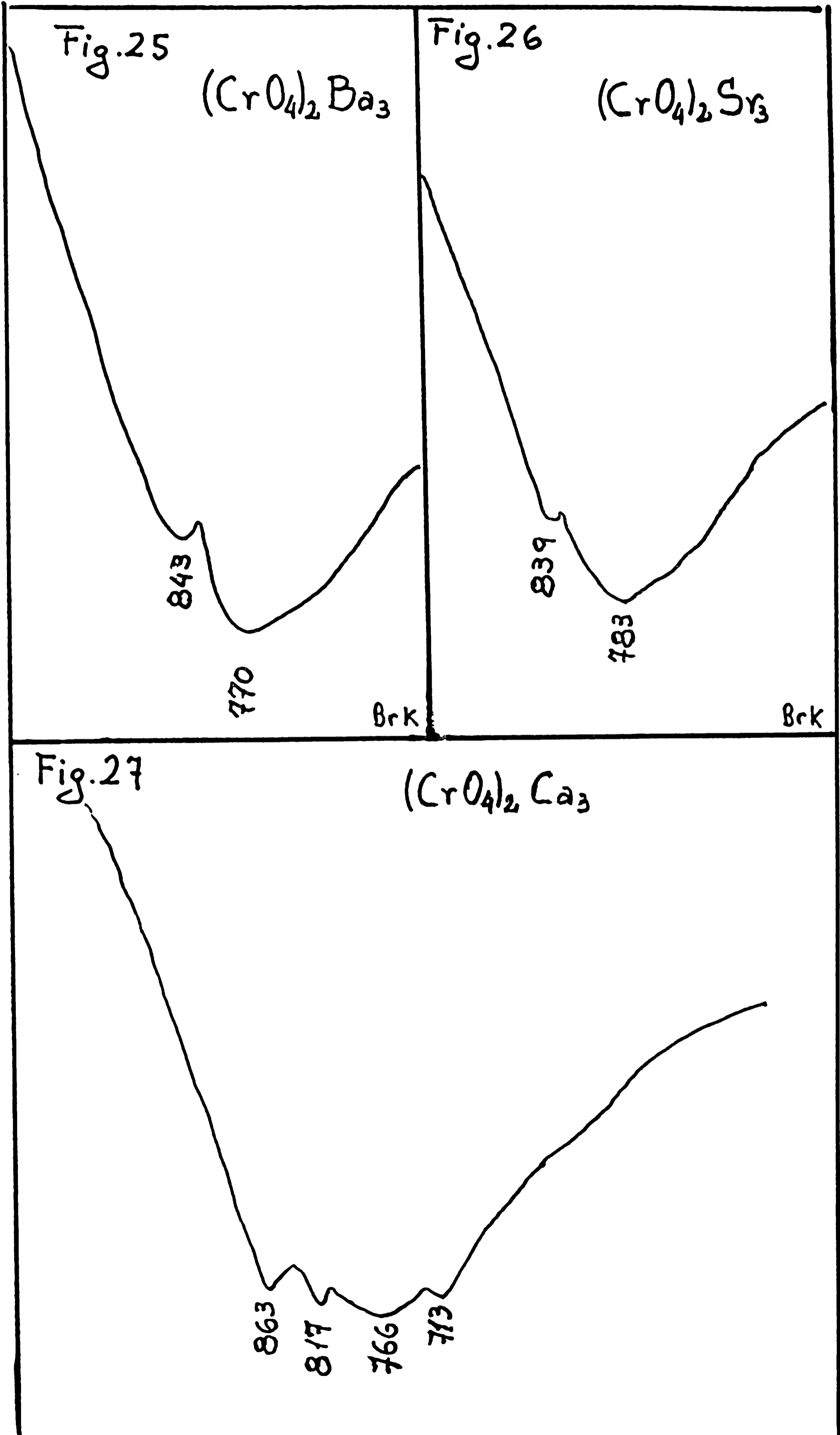
Nuestros diagramas de rayos X confirmaron esa relación estructural.

ii) Cromato (V) de calcio: Como lo demostraron Scholder y Schwarz, existe una gran analogía entre el diagrama de polvo de este compuesto y el del β - fosfato de calcio por lo que puede suponerse que ambos deben ser isotípicos. La estructura cristalina del β - $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ fue estudiada por Mackay¹⁰⁴⁾ quien llegó a la conclusión de que se trataba de un cristal hexagonal cuyo grupo espacial es C_{3v}^6 y la celda unitaria contiene siete fórmulas de $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$.

Nuestros diagramas de rayos X demostraron que existe una relación notable entre el diagrama obtenido para el $(\text{CrO}_4)_2\text{Ca}_3$ y el correspondiente al $(\text{VO}_4)_2\text{Ca}_3$. La estructura cristalina de este último fue determinada, como ya se dijera en su oportunidad, en fecha reciente³⁰⁾, encontrándose que le corresponde el grupo espacial C_{2h}^6 con cuatro fórmulas por celda unitaria. Estos últimos datos nos parecen más aceptables que los de Mackay; sobre todo porque de acuerdo a las posiciones de simetría que pueden ocupar los iones en el cristal⁸⁸⁾ resulta muy difícil encontrar una distribución adecuada para una especie con siete fórmulas por celda unidad, e inclusive porque si se supone que parte de los iones CrO_4^{3-} estén ocupando las posiciones generales $a_3 (C_3)$ el espectro de IR debería ser diferente al observado, dejando de lado el hecho de que habría iones ubicados en sitios de simetrías diferentes lo que podría traducirse en cambios y complicaciones adicionales en el espectro. Por el contrario, si se supone que la estructura propuesta para el $(\text{VO}_4)_2\text{Ca}_3$ es la correcta, el espectro de IR puede ser interpretado sin dificultades.

f) Los espectros de IR:

1) Cromatos (V) de bario y estroncio: De acuerdo a las estructuras cristalinas discutidas en el inciso anterior, los iones CrO_4^{3-} deben ocupar en el cristal sitios de simetría C_{3v} , lo que hace que sea esperable un desdoblamiento del modo ν_3 en dos componentes ($E + A_1$) y la activación del modo ν_1 . En los espectros que se reproducen en las Figs. 25 y 26 pueden verse en forma bien clara dos bandas que son atribuibles a las dos componentes del modo ν_3 .



En ninguno de los dos casos puede verse banda alguna atribuible al modo ν_1 . Esta ausencia fue observada, como ya se dijera antes, en otros compuestos isotípicos con estos cromatos. También Guerchais y col.⁷¹⁾, que obtuvieron el espectro del de IR del cromato (V) de bario, observaron sólo dos bandas, en 847 y 773 cm^{-1} , valores que están en excelente acuerdo con las encontradas por nosotros.

ii) Cromato (V) de calcio: Si se supone, como quedó dicho más arriba, que el $(\text{CrO}_4)_2\text{Ca}_3$ es isotípico con el $(\text{VO}_4)_2\text{Ca}_3$, los iones CrO_4^{3-} deben estar ocupando en el cristal, sitios de simetría C_2 de manera que se espera un desdoblamiento total del modo ν_3 en sus tres componentes, y la activación del modo ν_1 . En el espectro de la Fig. 27 pueden verse las cuatro bandas esperadas. En principio, resulta algo dificultosa la asignación del modo ν_1 , fundamentalmente porque las intensidades de las dos bandas extremas son casi iguales. Sin embargo, y de acuerdo a lo observado en el caso del $(\text{VO}_4)_2\text{Ca}_3$, podemos asignar la banda en 863 cm^{-1} a este modo, de forma que en este caso se produciría otra vez la poco frecuente situación $\nu_1 > \nu_3$. Esta asignación encontrará su plena justificación en el Cap. III de la Tercera Parte, donde se hará una discusión general de las variaciones de los valores de la relación ν_1/ν_3 . Las otras tres bandas que se observan en el espectro de la Fig. 27 (817, 766 y 713 cm^{-1}) corresponden entonces a las tres componentes esperadas para ν_3 .

g) Observaciones sobre el espectro de IR del CrO_4Li_3 :

El espectro de IR de esta sustancia fue estudiado recientemente por Guerchais y col.⁷¹⁾, quienes observaron una sola banda muy ancha y asimétrica centrada aproximadamente en 770 cm^{-1} . Según los datos cristalográficos (grupo espacial D_{2h}^{16} , $Z=4$)¹⁹³⁾ cabía esperar un desdoblamiento total en esta banda, que sin duda corresponde al modo ν_3 , como asimismo la activación del modo ν_1 .

Capítulo III

Manganatos

1.- Generalidades:

También en el caso del manganeso se han podido preparar numerosos compuestos en los que el manganeso se presenta en los más diversos estados de oxidación ⁴²⁾.

Desde el punto de vista de este trabajo, interesa fundamentalmente la consideración de los estados de oxidación (VII), (VI) y (V) en los cuales se dan oxoaniones tetraédricos.

Los únicos oxocompuestos conocidos del manganeso (VII), aparte del Mn_2O_7 , son los permanganatos, varios de los cuales serán estudiados en este capítulo. Aparte de estos compuestos los únicos otros dos compuestos de Mn(VII) que se conocen son el MnO_3F ⁵⁵⁾ y el recientemente descrito MnO_3Cl ¹¹⁰⁾.

El manganeso con número de oxidación (VI) existe únicamente en el ión MnO_4^{2-} . Algunos compuestos en los que se presenta este ión son bien conocidos desde hace bastante tiempo y varios de ellos serán también tratados a lo largo de este capítulo. Más interesantes son, sin embargo, los compuestos en los que el manganeso actúa con el número de oxidación (V). Ya en la literatura más antigua se encuentran referencias a algunos compuestos de manganeso fuertemente coloreados, que no podían describirse como manganatos (VI) y los que se creían formados por mezclas de manganatos (IV) y (VI). En 1923, Holluta ⁸⁵⁾ demostró que en una de las etapas del proceso de reducción del permanganato se podían formar compuestos de manganeso (V), pero recién en 1946, Lux ¹⁰²⁾ pudo preparar en estado de gran pureza un compuesto de manganeso (V), descrito originariamente como $MnO_4Na_3 \cdot 10 H_2O$ (aunque posteriormente se aclaró que en realidad se trata de un dodecahidrato ¹⁰³⁾) y en el que pudo caracterizar sin lugar a dudas al ión MnO_4^{3-} .

En los últimos veinte años han sido descritos varios otros manganatos (V) debido principalmente a los trabajos de Scholder y col. ^{148,149)} y Klama y col. ¹⁴⁹⁾ y en fecha reciente se ha podido identificar también, mediante estudios con trazadores radiactivos, la presencia algunas especies con manganeso (V)

entre los intermediarios producidos en la reducción del permanganato en medio alcalino (79,80,98,99).

También han sido descriptos algunos oxocompuestos con manganeso (IV), pero en ellos el manganeso no se presenta coordinado tetraédricamente al oxígeno: los compuestos MnO_4Ba_2 , MnO_4Sr_2 y MnO_4Ca_2 (28,29,146,147) están estructuralmente relacionados con el $\text{K}_2\text{F}_4\text{K}_2$ (14,147), mientras que el MnO_3Ba (74-76,147) y el MnO_3Ca (29,199) están relacionados con la perovskita (TiO_3Ca) y son isotípicos con el KIO_3Ba (97).

Otro compuesto interesante preparado (56) y estudiado recientemente (159,160), derivado del manganeso (III), es el MnOOH , que existe en la naturaleza bajo la denominación de manganita.

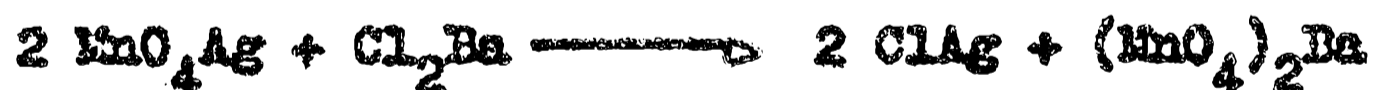
En este capítulo nos ocuparemos, fundamentalmente, del estudio de diversos compuestos asociados a los tetroxoaniones MnO_4^{3-} , MnO_4^{2-} y MnO_4^- .

Durante estos trabajos hemos comprobado que resulta muy difícil trabajar con las sales de potasio y de sodio de algunos de estos aniones, resultando generalmente más sencilla la preparación y el manipuleo de las correspondientes sales de bario u otros cationes pesados.

2.- Los manganatos de bario:

a) Permanganato de bario:

1) Preparación: El permanganato de bario se preparó según la técnica descrita por Crespi y Moles (44) por reacción entre permanganato de plata y cloruro de bario:



El permanganato de plata necesario se preparó de la forma que se describirá en la secc.6 de este capítulo. El Cl_2Ba empleado fue una droga de pureza analítica.

Se disolvió, en el menor volumen posible de agua, una determinada cantidad de permanganato de plata y luego se agregó la cantidad estequiométrica de $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en pequeñas porciones y agitando continuamente. El cloruro de plata que precipitaba se filtró por medio de una placa de poro mediano y la solución resultante se concentró, sobre un baño de agua a 80°C, hasta casi sequedad. Cuando la solución empezó a ponerse viscosa se la retiró del baño y se terminó la evaporación en un desecador de vacío sobre ácido sulfúrico.

En la mayoría de las experiencias se trabajó a partir de dos o tres gramos de permanganato de plata, disueltos en 50-70 ml de agua a 80 °C.

La mejor de esas preparaciones, dio los siguientes datos analíticos:

Muestra N° P 9

<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Manganeso = 29,24%	29,20%
Bario = 36,60%	36,45%
O activo = 21,30%	21,18%

ii) Estructura cristalina: Fue determinada por Hardy y col. ⁷⁷⁾. Pertenece al sistema ortorrómbico, su grupo espacial es D_{2h}^{24} y la celda unitaria contiene 8 fórmulas de $(MnO_4)_2Ba$. Nuestros diagramas de rayos X concordaron perfectamente con los publicados con Hardy ^{75,77)}.

iii) Espectro de IR: El primer espectro de IR de esta sustancia fue publicado en el ya citado trabajo de Miller y Wilkins ¹¹³⁾ y posteriormente a nuestros trabajos aparecieron otros dos en los que también se estudiaba este espectro ^{71,127)}. En líneas generales, los resultados de nuestro trabajo concuerdan bien con los obtenidos por los otros tres grupos, pero hay algunos detalles que no fueron discutidos a fondo en esos trabajos. El primer aspecto de interés se presenta cuando se obtienen los espectros de IR empleando diferentes técnicas. Empleando la técnica de pastillas de BrK se obtiene primeramente el espectro que se muestra en la Fig. 28 A; pero al cabo de corto tiempo comienzan a verse modificaciones en la forma general y en la posición de las bandas y al cabo de un poco más de una hora se obtiene un espectro que ya no sufre nuevas modificaciones y que es el que se muestra en la Fig. 28 B. En cambio, cuando se emplea la técnica de suspensiones en Nujol se obtiene un espectro perfectamente estable e idéntico al de la Fig. 28 A. Todo esto nos indica claramente que existe alguna incompatibilidad entre el permanganato de bario y el bromuro de potasio, en la pastilla. Esto nos indujo a tratar de conocer con más detalle los procesos involucrados en la transformación de los espectros de IR.

Con este objeto, se prepararon varias pastillas más concentradas de $(MnO_4)_2Ba$, en BrK (hasta 40% p/p). Todas las pastillas

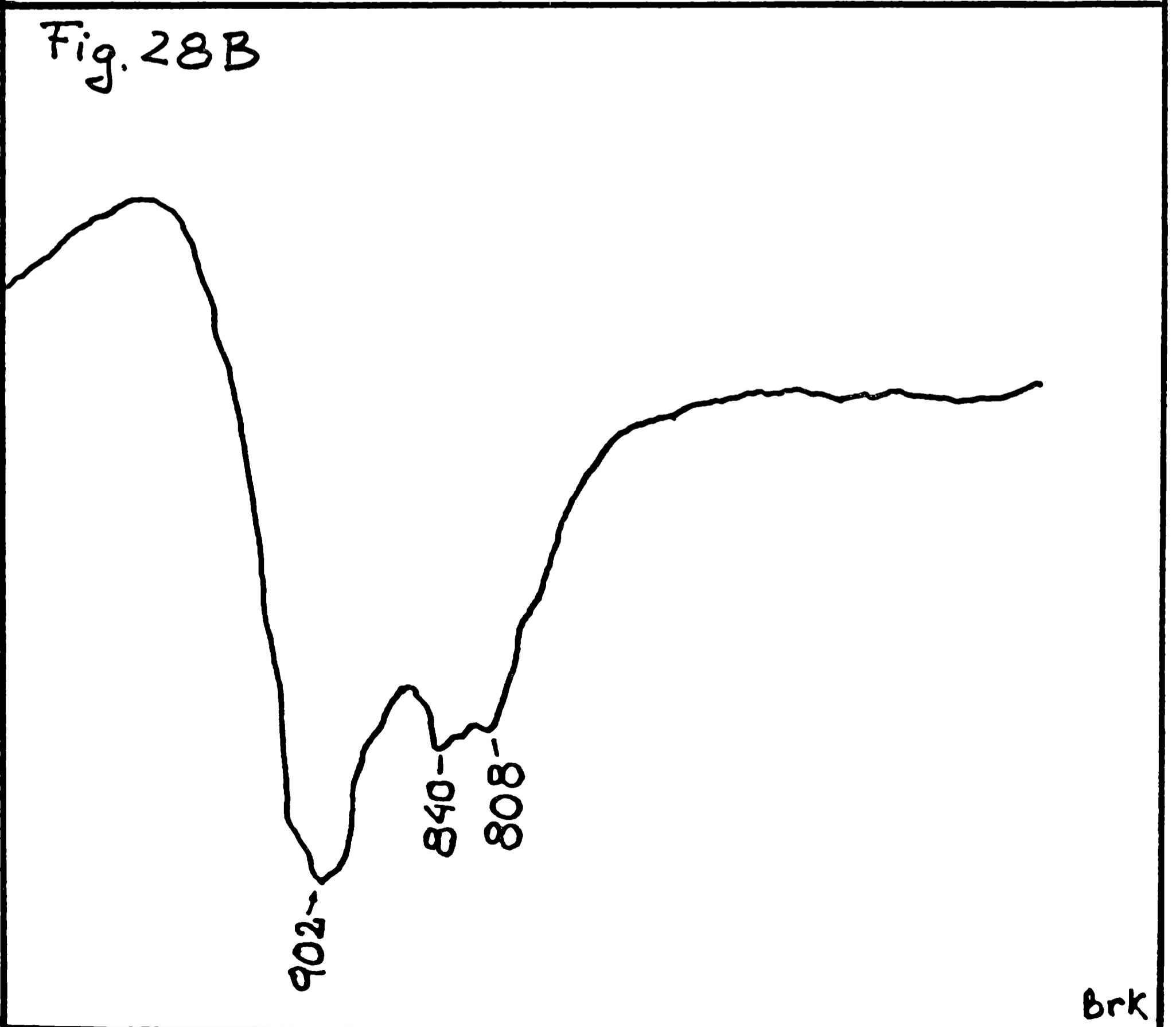
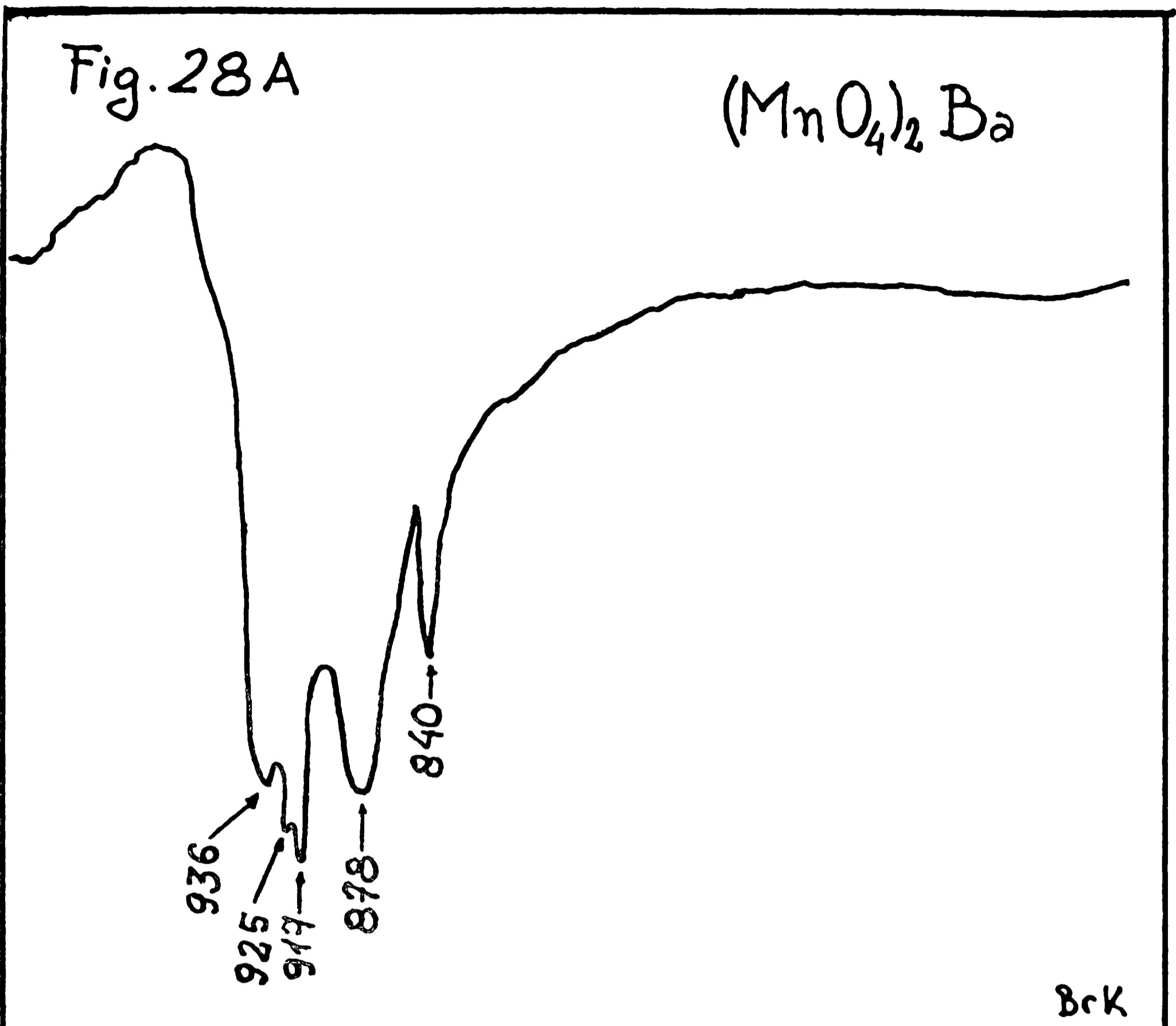
así preparadas se guardaron durante varios días en un desecador sobre KOH, y luego se las molió para poder obtener sus diagramas de polvo. Al moler las pastillas pudo advertirse un fuerte olor a bromo lo que estaba indicando que evidentemente se habían producido fenómenos de oxidoreducción en las mismas. En los diagramas de rayos X se pudieron observar líneas debidas al BrK , $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}$, MnO_4K , Br_2Ba y MnO_4Ba . Esto nos muestra claramente que en la pastilla no sólo se habían producido ^{fenómenos} redox sino que también hubo procesos de intercambio. Para verificar por otra vía la presencia del MnO_4Ba , se disolvió en agua helada una parte del polvo obtenido al moler una de las pastillas; el insoluble remanente se lavó tres veces con acetona fría y luego se secó durante 1 hora en estufa a 70 °C. Por último se obtuvo el espectro de IR del producto seco, observándose en forma bien nítida el espectro del MnO_4Ba .

Interpretación del espectro de IR: Con el conocimiento de la estructura cristalina y empleando los datos de las tablas de Halford ⁷³⁾ se determina inmediatamente que los 16 iones permanganato deben ocupar uno de los tres conjuntos de sitios de simetría C_2 . La Tabla V nos muestra de inmediato que la banda triplemente degenerada ν_3 debe resultar, en esa situación, totalmente desdoblada y que además debe resultar activado el modo ν_1 . Esto puede visualizarse claramente en la Fig. 23 A, donde las bandas de 936, 917 y 878 cm^{-1} corresponden a las tres componentes de ν_3 (A_1 , B_1 , B_2) y la banda en 840 cm^{-1} al modo ν_1 .

Nuestro espectro (Fig. 23A) aparece mucho mejor resuelto que los publicados por Miller y Wilkins ¹¹³⁾ y Guerchais y col. ⁷¹⁾, aunque los valores numéricos concuerdan bien.

En nuestro espectro se nota una pequeña banda en 925 cm^{-1} , banda que no aparece en el espectro publicado por Miller y Wilkins y que si bien se nota en el espectro de Guerchais y col. estos autores no hacen ningún comentario respecto a ella. La pequeña diferencia de 8 cm^{-1} entre esta banda y la de 917 cm^{-1} sugiere que la misma pueda originarse por un desdoblamiento adicional de una de las componentes B del modo ν_3 por acoplamiento interiónicos en la celda unidad ^{169,180)}.

Otra explicación posible sobre el origen de esta banda sería la activación de una combinación entre ν_1 y un modo de vibración

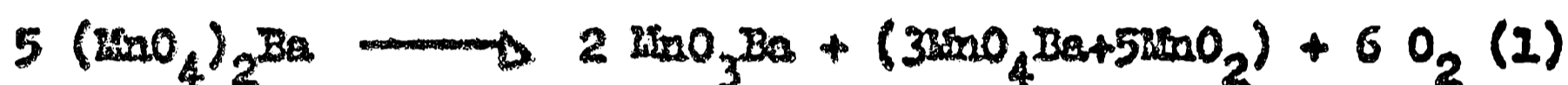


de la red. Por otro lado, como en el permanganato de bario no ha sido demostrada la presencia de aniones permanganato no equivalentes, pueden ser excluidas bandas debidas a iones ubicados en distintos sitios de simetría.

iv) La descomposición térmica del $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}$:

Sobre este proceso existen datos discrepantes en algunas publicaciones recientes por lo que decidimos reinvestigar el mismo, tratando de aplicar las técnicas de la espectroscopia de IR, ya que las mismas no fueron empleadas hasta ahora para atacar este problema.

Los primeros en estudiar esta termólisis fueron Crespi y Moles ^{43,44,118}, quienes establecieron que la temperatura de descomposición del permanganato de bario es 220 °C e interpretaron la descomposición según la ecuación:



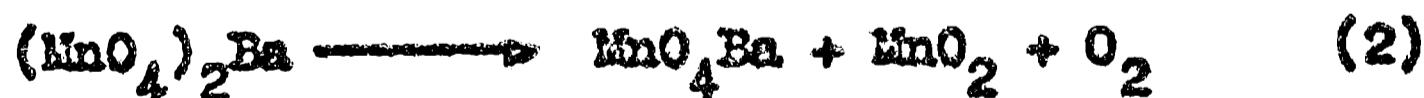
Terminada la descomposición los autores afirman que queda un residuo pulverulento de color verde.

El porcentaje de O_2 desprendido según la ecuación (1) debería ser de 10,02% y los autores encontraron un valor de 9,6 %.

También, y siempre de acuerdo con la ecuación (1), el análisis químico del residuo debería dar :

$$\begin{aligned} \text{OMn} &= 42,10 \% \\ \text{OBa} &= 45,54 \% \\ \text{O activo} &= 12,36 \% \end{aligned}$$

Recién en 1960-62 volvió a estudiarse la termólisis del permanganato de bario. Su autor, A. Hardy ^{74,75}, en un extenso y completo trabajo demuestra que el proceso se puede interpretar por la ecuación:



De acuerdo con este mecanismo la pérdida de oxígeno sería del 8,53% y el análisis del residuo debería dar:

$$\begin{aligned} \text{OMn} &= 41,40\% \\ \text{OBa} &= 44,60\% \\ \text{O activo} &= 14,00\% \end{aligned}$$

Sin embargo, en 1964 aparece un trabajo de Riesenicker y Werner ¹⁴⁴ en el que los autores, estudiando el proceso que nos ocupa llegaron a la conclusión de que el proceso puede ser interpretado de la manera siguiente:



y según esta ecuación el porcentaje de oxígeno desprendido debería ser del 11,73% y la composición del residuo sería:

$$\begin{aligned} \text{OMn} &= 42,65 \% \\ \text{OBa} &= 46,12 \% \\ \text{O activo} &= 11,23 \% \end{aligned}$$

Resultados de nuestras experiencias:

Se realizaron varias experiencias, en diversas condiciones, y todas ellas arrojaron resultados concordantes. En la primera serie de experiencias, una cierta cantidad de $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}$ se dejaba en una estufa a 125 °C durante varios días hasta alcanzar constancia en el peso de la muestra, lo que se tomaba como el fin de la descomposición. Con el residuo así obtenido se efectuaban los análisis químicos y los estudios espectroscópicos correspondientes. Estos ensayos demostraron, de acuerdo a lo que ya había establecido Hardy ⁷⁵⁾, que a 125 °C son suficientes 140 horas de calentamiento para completar la descomposición de una muestra. El análisis típico de uno de los residuos obtenidos después de 140 horas de calentamiento se muestra seguidamente:

$$\% \text{O}_2 \text{ desprendido} = 8,49 \%$$

$$\begin{aligned} \text{OMn} &= 43,65 \% \\ \text{OBa} &= 43,05 \% \\ \text{O activo} &= 11,30 \% \end{aligned}$$

Los productos, observados al microscopio, eran de color negro-acerado y parecían bien cristalizados. Los espectros de IR de tales residuos dieron en todos los casos el espectro del MnO_4Ba y nunca aparecían en ellos bandas que pudieran ser atribuidas al manganato (V), lo que es una nueva y concluyente prueba en favor del mecanismo propuesto por Hardy.

De todas maneras, hay varios detalles que merecen ser destacados y comentados:

- 1) El porcentaje de oxígeno desprendido, en nuestros ensayos, concuerda bien con el proceso propuesto por Hardy, esquema que queda confirmado además con los espectros de IR, de los que resulta claro que se forma manganato (VI) y no manganato (V) como lo pretenden Rienäcker y Werner.
- 2) El porcentaje en oxígeno activo, determinado en los residuos

de descomposición, dio sistemáticamente valores más bajos que los que se esperaban según la ecuación (2). Es interesante señalar, que esos porcentajes coinciden bien con los valores determinados en las experiencias de Rieñcker y Werner y fueron seguramente factor determinante en las conclusiones equivocadas a que llegaron esos autores, que postulan todo su proceso basados exclusivamente en los resultados del análisis químico. En las termólisis de otros permanganatos, que se discutirán más adelante, hemos podido observar el mismo fenómeno: el porcentaje de oxígeno activo en el residuo es siempre inferior en un 15-20% al valor esperado. Intentaremos dar algunas explicaciones posibles a este fenómeno:

a) Si las termólisis se realizan a temperaturas elevadas (200°C o más) como en las condiciones empleadas por Rieñcker y Werner, puede darse el caso de que los productos formados no sean perfectamente estequiométricos (p.ej. $\text{MnO}_{3,8}\text{Ba} + \text{MnO}_{1,8}$). Esta suposición concordaría bien con los datos encontrados por esos autores quienes observaron siempre una disminución de masa mayor que la que se observa al calentar a 125 °C, y por otro lado los porcentajes de oxígeno activo encontrados podrían explicarse satisfactoriamente suponiendo que la fórmula de los productos fuera la propuesta.

En una segunda serie de experiencias, se realizaron varios ensayos a 200 °C y se pudo comprobar que efectivamente el porcentaje de oxígeno desprendido era mayor que cuando se trabajaba a 125 °C (promedio de tres ensayos = 11,50%), y los valores de oxígeno activo en el residuo seguían siendo del orden del 11%.

b) También debe tenerse en cuenta el proceso

$\text{MnO}_4\text{Ba} \longrightarrow \text{MnO}_3\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, que si bien a la temperatura que se trabaja debe ser muy lenta (esta descomposición es recién apreciable alrededor de los 400 °C⁻⁷⁵)

no puede ser totalmente descartada. La presencia de MnO_3Ba no puede ser establecida por espectroscopía de IR ya que las bandas que eventualmente podría dar el MnO_3Ba quedarían tapadas por las del MnO_2 que aparecen en la misma zona y son muy anchas y el método de rayos X no sería lo suficientemente sensible como para detectar las pequeñas cantidades de permanganito que pudieran llegar a

formarse.

Conclusiones: El esquema de descomposición propuesto por Hardy es evidentemente el correcto aunque todavía queda una cierta incertidumbre acerca de la naturaleza y del estado final en que se encuentran los productos formados.

b) Manganato (VI) de bario:

1) Preparación: Es bien sabido que cuando una solución de un permanganato se vierte en una solución fuertemente alcalina, el mismo se reduce a manganato (VI):



Si esta reacción se hace en presencia de una sal de bario, precipita inmediatamente, aún en caliente, el MnO_4Ba que es muy insoluble. Este esquema brevemente esbozado, es la base de todos los métodos de preparación de este compuesto.

De los varios métodos descritos en la literatura el más adecuado parecía ser el de Jellinek⁹⁰⁾, que reduce una solución de permanganato de potasio en hidróxido de bario.

Algunos ensayos previos realizados con esta técnica demostraron, empero, que era muy difícil, aunque no imposible obtener productos absolutamente puros. El mayor inconveniente radica en que deben usarse soluciones bastante concentradas de hidróxido de bario que son muy difíciles de manejar debido a la facilidad con que se carbonatan. Sin embargo, después de varios ensayos logró ponerse a punto esta técnica de forma de conseguir resultados ampliamente satisfactorios. Se describe a continuación una experiencia típica:

Se emplea un balón de vidrio de 1 litro provisto de tres bocas esmeriladas. En la boca central se inserta un refrigerante vertical provisto en su parte superior de una llave conectada a un tubo protector lleno de cal sodada. En una de las bocas laterales se conecta un embudo de placa fritada (17G3) provisto de una llave y en la tercera boca va conectada una ampolla de decantación.

Una solución de 30 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en 30 ml de agua hirviente se vierte sobre el embudo y se introduce en el balón haciendo un suave vacío a través de la ampolla de decantación. Cuando ya ha pasado casi todo el líquido, se cierra la llave del

embudo y la de la ampolla de decantación y se abre despacio la llave colocada sobre el refrigerante, para dejar entrar aire libre de CO_2 . En la ampolla de decantación se introducen 40 ml. de una solución caliente de MnO_4K (15 g) la que se va dejando gotear lentamente, mientras se comienza a calentar el contenido del balón sobre un baño de agua.

Finalizado el agregado de permanganato se introducen a través de la ampolla unos 20-30 ml de agua previamente hervida y luego se calienta todo a ebullición durante 20 minutos. Se deja enfriar unos instantes y luego se desarma rápidamente el sistema, filtrando el contenido del balón, aún caliente, a través de una placa G3. El producto obtenido se lava seguidamente con dos porciones de una solución fría de NaOH al 20%, luego con 100 ml de una solución fría de NaOH al 0,5 % y finalmente con agua helada, hasta que las aguas de lavado que escurran adquieren coloración rosada. En ese momento se interrumpe el lavado con agua y se lava 3-4 veces con metanol helado y por último con 100 ml de acetona helada. El producto así lavado se lleva a una estufa a 100°C y se lo deja durante una hora para su completo secado.

El análisis químico del producto más puro obtenido por este procedimiento se muestra seguidamente:

Muestra N°17

<u>Calculados</u>		<u>Hallados</u>
Manganesos	= 21,43%	21,67%
Bario	= 53,59%	53,30%
O activo	= 12,48%	12,28%

Se puede apreciar que la pureza del producto es del 98,5 %. En realidad, para obtener productos más puros se hace imprescindible el empleo de un balón de plata pura (plata 100) ^{148a)} en lugar del balón de vidrio, que siempre sufrirá ataque por las soluciones alcalinas, impurificando invariablemente el producto.

Modificación a esta técnica: Un producto algo más puro logró obtenerse haciendo una modificación a la técnica anterior, que consiste en trabajar en un medio de alcalinidad algo menor y de agregar parte del bario necesario, como nitrato en lugar de agregarlo todo como hidróxido. Este procedimiento está basado en un método descripto por Brauer ²⁵⁾ para preparar el $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}$, y en el que se obtiene el MnO_4Ba como intermediario.

Se trabaja empleando el mismo aparato que antes, introduciendo en el balón 125 ml de agua hirviente en los que se habrán disuelto previamente 10 g de nitrato de bario y 10 g de permanganato de potasio. A través del embudo se hacen entrar lentamente 15 ml de solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2 g). Se calienta el contenido del balón hasta que cesase el desprendimiento de oxígeno y luego se agregan otros 15 ml de la misma solución de hidróxido de bario. Se calienta diez minutos más a ebullición y el contenido del balón, aún caliente, se filtra rápidamente a través de una placa G3. El producto se lava de la misma manera que antes y se vuelve a secar en estufa a 100°C . Con esta técnica se obtuvieron muestras con purezas comprendidas entre 97 y 98,8%.

Método de Scholder ^{148a)} El MnO_4Ba se puede obtener en forma más rápida aunque en menor grado de pureza empleando la técnica siguiente:

En 100 ml de agua se disuelven 40 g de NaOH y se agregan 10 g de MnO_4K . Sobre la solución resultante se agrega la cantidad estequiométrica de una sal de bario, de forma de precipitar todo el manganato como MnO_4Ba . Se filtra rápidamente en caliente y se lava el producto de idéntica manera que en las técnicas anteriores. Este procedimiento nos permitió obtener muestras con una pureza que oscilaba entre 93 y 97%.

Descripción de una nueva técnica para preparar el MnO_4Ba :

Con el objeto de poner a punto un nuevo método standard para la preparación del MnO_4Ba se hicieron varios ensayos tendientes a obtener esa sustancia por reducción directa del permanganato de bario. El procedimiento más adecuado resultó ser el siguiente:

Se emplea un balón de vidrio de 500 ml provisto de dos bocas esmeriladas. En una de ellas se conecta un refrigerante vertical que en su extremo superior se cierra con un tubo protector lleno de cal sodada; en la otra boca se conecta una ampolla de decantación. En el balón se colorean 100 ml de una solución de NaOH al 40% y se calienta a ebullición sobre un baño de agua.

Desde la ampolla se...

Desde la ampolla se va agregando gota a gota 100 ml de una solución que contiene 10 g de $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}$ y 8 g de acetato de bario. Terminado el agregado de esta solución se prosigue el calentamiento a ebullición durante 20 minutos:



Se deja en reposo, hasta que la temperatura del baño baje a 70°C y luego se filtra rápidamente el precipitado por medio de una placa G3. Se lo lava dos veces con solución de NaOH al 10% y luego con 50 ml de NaOH al 2%; finalmente con agua helada hasta la aparición de coloración rosada e inmediatamente con 150 ml de metanol enfriado a 0°C . El producto así lavado se seca durante cuatro horas, en estufa a 80°C .

El análisis químico de la mejor de esas preparaciones es el que se indica seguidamente:

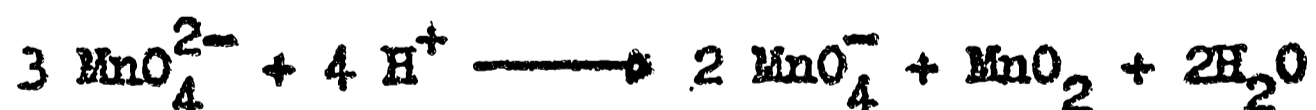
Muestra N° 7/9

<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Manganeso = 21,43 %	21,82 %
Bario = 53,59 %	53,60 %
O activo = 12,48 %	12,00 %

La pureza de este producto es de aprox. 98 %. Sin duda, y como sucede también en los otros casos, la pureza podría ser mejorada trabajando en un balón de plata pura.

Propiedades del MnO_4Ba : Se presenta en forma de un polvo microcristalino de color negro, con reflejos azulados. Es bastante estable en agua pura, sobre todo si esta es fría; y aún más en acetona y metanol.

En medio ácido se desproporciona inmediatamente según:



ii) Estructura cristalina: Según lo pudo establecer Jellinek⁹⁰⁾, el MnO_4Ba es isotípico con la barita, siendo por lo tanto ortorrómbico y su grupo espacial es D_{2h}^{16} con cuatro fórmulas por celda unitaria. Nuestros diagramas de rayos X confirmaron esta estructura y los valores que figuran en la correspondiente ficha del ASTM (N° 1-0569).

iii) Espectro de IR: El mismo se muestra en la Fig. 29, y fue obtenido en pastilla de BrK.

De acuerdo al grupo espacial, cabe esperar que los iones MnO_4^{2-} ocupen en el cristal el conjunto de sitios de simetría C_s , por lo tanto deben verse en el espectro las tres componentes del modo ν_3 y la banda correspondiente al modo ν_1 (ver Tabla V).

En la Fig. 29 se ven claramente dos bandas (888 y 826 cm^{-1}) y una inflexión (847 cm^{-1}) atribuibles a las tres componentes de ν_3 y una banda muy nítida en 815 cm^{-1} , que seguramente corresponde al estiramiento simétrico de valencia ν_1 .

Guerchais y col.⁷¹⁾ confirmaron nuestras asignaciones e interpretación puesto que los valores por ellos encontrados y sus asignaciones (896 , 846 y 826 cm^{-1} para las componentes de ν_3 y 816 cm^{-1} para ν_1) coinciden muy bien con los nuestros.

iv) La descomposición térmica del MnO_4Ba (obtención del MnO_3Ba):

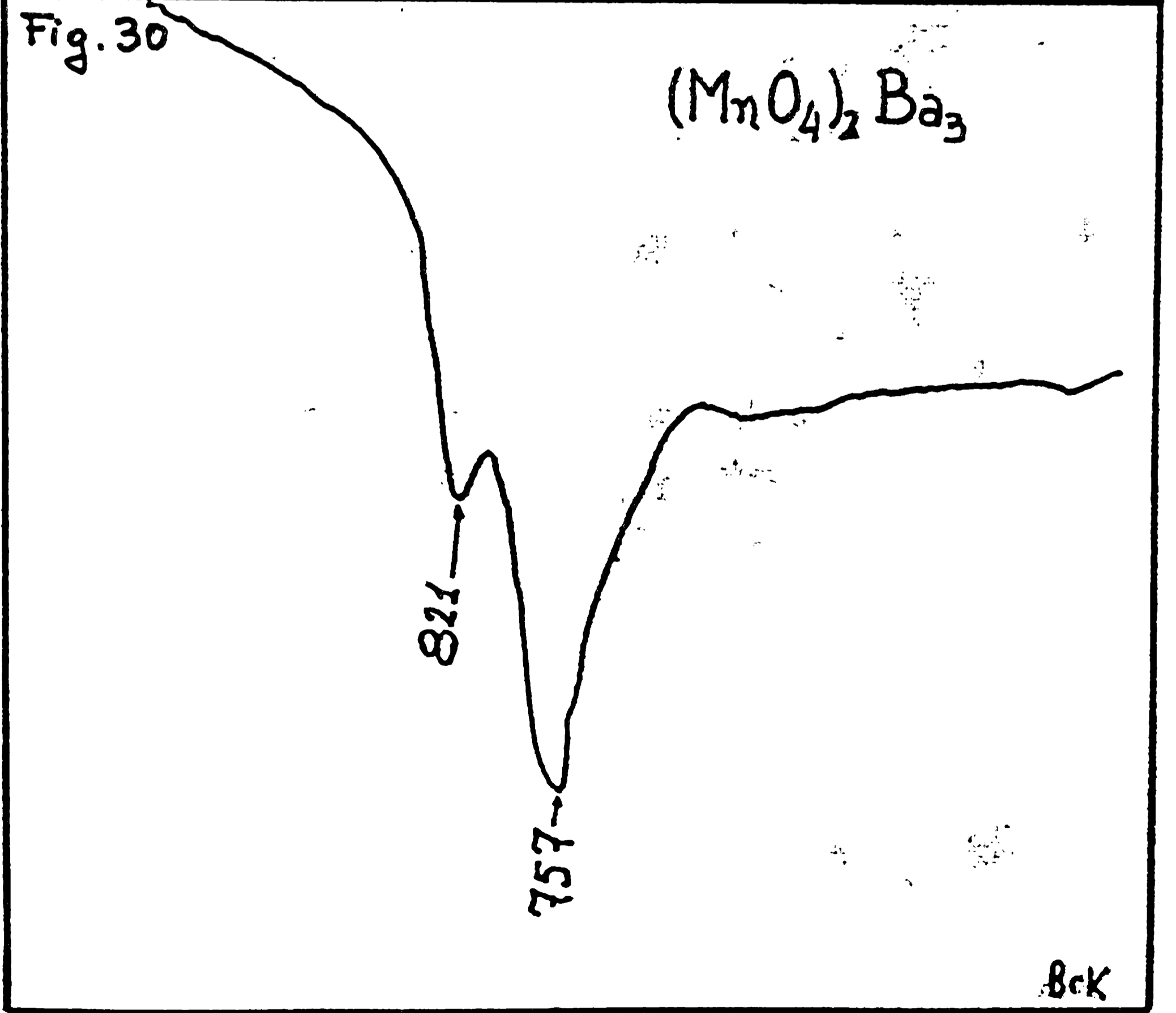
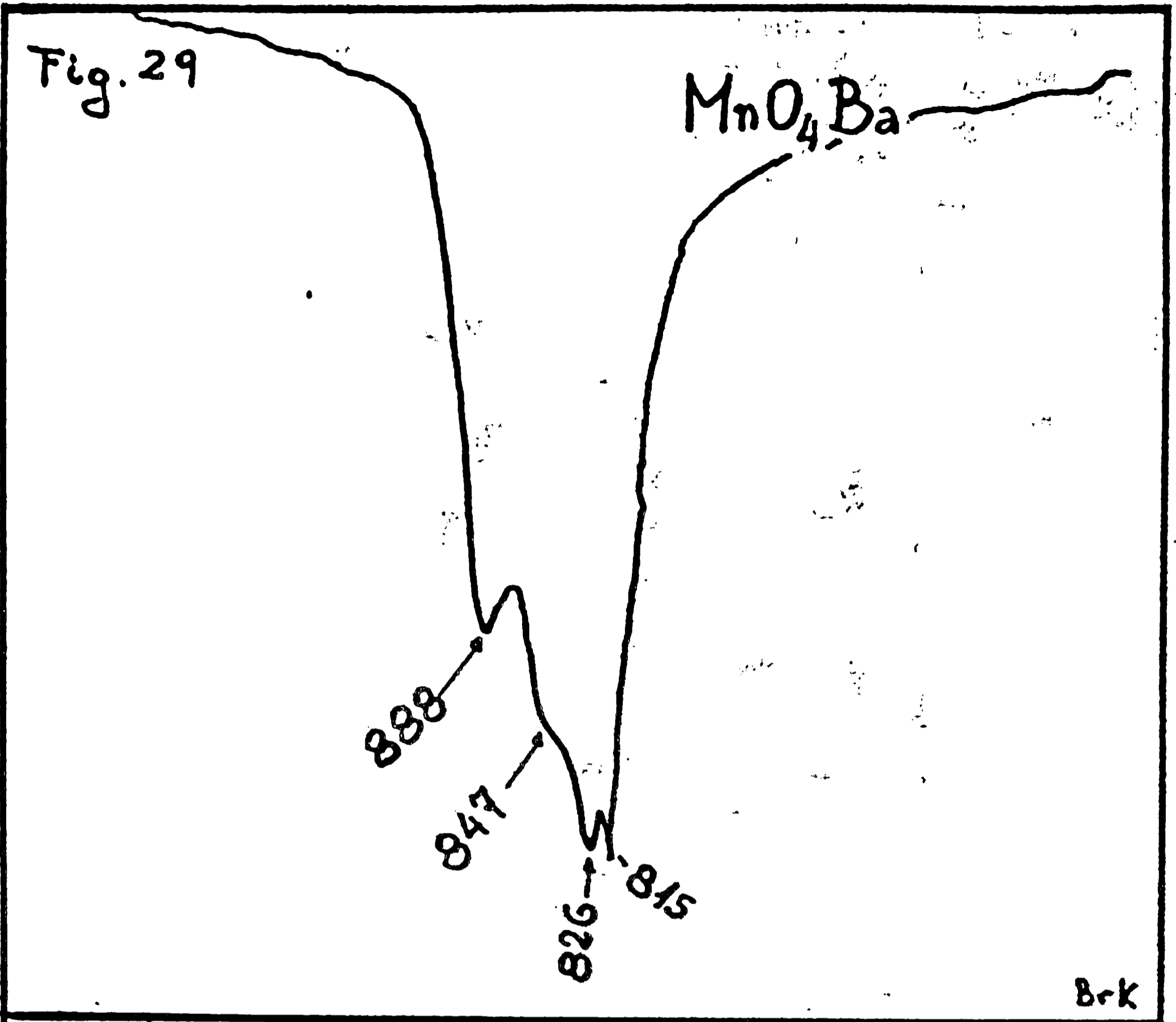
Según Hardy^{75,76)} el MnO_4Ba se descompone por encima de 400°C según la ecuación:



Según nuestras experiencias, a $425-450^\circ\text{C}$ son suficientes dos horas de calentamiento para que la descomposición sea completa. El análisis químico, de la mejor de las muestras de metamangano así obtenidas es el siguiente:

<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Manganeso = 22,62 %	22,40 %
Bario = 56,60 %	56,80 %
O activo = 6,59 %	6,45 %

A 400°C se obtiene la llamada forma α del MnO_3Ba que tiene estructura de perovskita deformada (grupo espacial C_{6v}^4 y $Z=2$) y que es isotípica con el NiO_3Ba ⁹⁷⁾, mientras que si el α - MnO_3Ba se calienta por encima de 1150°C , aparentemente se obtiene la llamada forma β (grupo espacial D_{6h}^4 y $Z=4$)⁷⁵⁾. La red está constituida en este caso por capas de composición BaO_3 en un empaquetamiento compacto, similar al de la perovskita, pero en la secuencia ABAC , que es una distribución intermedia entre la sucesión AB , que existe en el α - MnO_3Ba y la ABC que caracteriza a los empaquetamientos cúbicos compactos¹⁰⁾. El espectro de IR del α - MnO_3Ba que fue obtenido en el intervalo $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer 125, muestra dos bandas muy bien definidas, una de ellas muy



intensa y bastante ancha, centrada en 610 cm^{-1} y la otra, más pequeña en 662 cm^{-1} ; hacia la zona de frecuencias más bajas hay una banda muy ancha (entre 550 y 450 cm^{-1}) con un mínimo en aproximadamente 480 cm^{-1} .

c) El manganato (V) de bario:

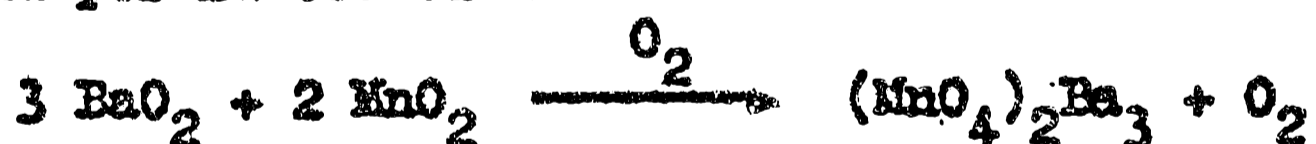
Entre todos los manganatos (V), el de bario parece ser excepcionalmente estable y es uno de los más fáciles de obtener¹⁴⁹⁾. Scholder y col. lograron preparar este compuesto a través de una serie muy interesante de procesos, algunos de los cuales hemos repetido en este trabajo.

1) Reacciones de preparación por vía térmica:

De nuestras numerosas experiencias puede quedar definitivamente sentado que siempre que se calcinan a $800 - 1000^\circ\text{C}$ y en corriente de oxígeno mezclas de compuestos de bario con compuestos de manganeso (en cualquiera de los estados usuales de valencia) se forma el $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$ en mayor o menor escala, lo que indica que este compuesto posee una estabilidad térmica notable y que por lo tanto también tiene una energía reticular muy elevada. Diversas son las reacciones en fase sólida que se han ensayado al presente, para la obtención de este compuesto. A continuación describiremos en forma sucinta las que nosotros hemos utilizado:

La reacción $\text{MnO}_2 + \text{BaO}_2$ ^{93,149)}:

Se prepara una mezcla de MnO_2 y BaO_2 en la relación estequiométrica exigida por la ecuación:



y se la calcina en corriente de oxígeno anhidro, a $900 - 1000^\circ\text{C}$. Para lograr que la reacción se complete totalmente son necesarios lapsos de calentamiento del orden de 30 horas o más. Resulta conveniente interrumpir el calentamiento de vez en cuando, dejar enfriar la muestra en corriente de oxígeno, y una vez fría molerla y luego volver a calcinar.

Es de hacer notar que al cabo de una pocas horas de calentamiento (tres o cuatro a lo sumo) ya los espectros de IR dan en forma bien nítida las bandas características del $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$. Con esta técnica generalmente resultó difícil obtener productos con una pureza mayor del 90%.

Reacción $\text{MnO}_4\text{Ba} + \text{Ba}(\text{OH})_2$ ¹⁴⁹⁾

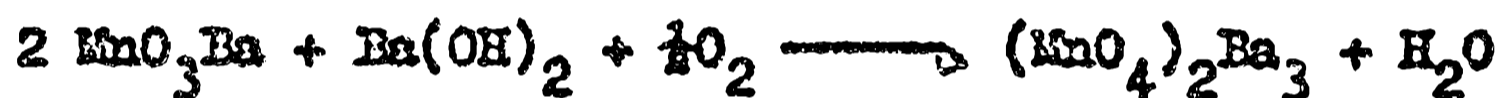
Se trabaja de la misma forma que antes, a 900 °C y en corriente de oxígeno:



Por esta técnica tampoco nos fue posible obtener productos muy puros, a pesar de que los espectros de IR mostraron siempre la presencia del $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$.

Reacción $\alpha\text{-MnO}_3\text{Ba} + \text{Ba}(\text{OH})_2$

Esta reacción que no se encuentra descripta en la literatura, fue la que nos dio los mejores resultados. Una mezcla de 0,50g de $\alpha\text{-MnO}_3\text{Ba}$ y 0,200 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ anhidro, se calcina en corriente de oxígeno, dejando subir lentamente la temperatura hasta llegar a 700 °C y luego se mantiene esa temperatura durante 4 horas. Se enfría, se muele, y se vuelve a calcinar, esta vez a 900 °C, durante siete horas en corriente de oxígeno:



El análisis químico de la mejor de esas preparaciones dio los siguientes valores:

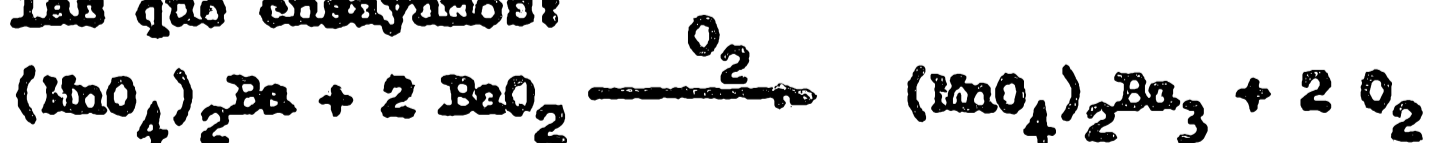
Muestra N° 27

<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Manganeso = 16,93 %	17,40 %
Bario = 63,40 %	63,10 %
O activo = 7,40 %	7,72 %

El diagrama de rayos X y un espectro de IR (corrido con un espectrofotómetro Perkin Elmer 125 hasta 400 cm^{-1}) revelaron que la única impureza era una pequeña cantidad de Mn_2O_3 , lo que está de acuerdo con los datos del análisis químico. De todas formas las muestras obtenidas por este proceso tenían generalmente purezas superiores al 96 %.

Reacción entre $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba} + \text{BaO}_2$

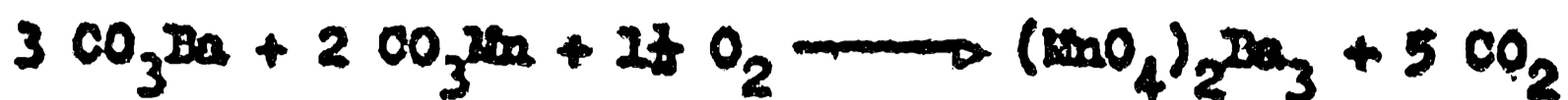
Esta reacción que tampoco está descripta en la literatura, fue otra de las que ensayamos:



Se trabaja en corriente de oxígeno y a temperatura de 1000 °C. Los resultados obtenidos son comparables con los de la reacción entre MnO_2 y BaO_2 .

Reacción $\text{CO}_3\text{Mn} + \text{CO}_3\text{Ba}$ 148a)

Se trabaja a 1000 °C y en corriente de oxígeno:



En general, basta calentar unas 12-15 horas, con una molienda intermedia para obtener productos muy puros. Scholder 148a) afirma que este es el proceso mediante el cual se pueden obtener las muestras más puras, mientras que nosotros logramos los mejores resultados con la reacción entre el α - MnO_3Ba y el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ descrita más arriba.

Estudio de la reacción entre $\text{MnO}_2 + (\text{NO}_3)_2\text{Ba}$:

En 1949, Agladze y Ecrikashvili 8), estudiando la reacción entre dióxido de manganeso y nitrato de bario llegaron a la conclusión de que esta reacción producía MnO_4Ba . Posteriormente Jellinek 90), repitiendo esta reacción y estudiando los diagramas de rayos X de los productos obtenidos determinó que el producto que se obtenía era en realidad el manganato (V) de bario y no el manganato (VI). Esta conclusión está de acuerdo con lo que nuestra experiencia indicaba pero de todas maneras nos pareció de interés estudiar con más detalle esta reacción para ver si en distintas condiciones siempre se seguía obteniendo como único producto el $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$.

Para repetir las condiciones de trabajo de Agladze y Ecrikashvili 8), se operó en una mufla al aire a 650 °C (± 10 °C). En estas condiciones y de acuerdo con los trabajo de Hardy 74-76), el MnO_4Ba si es que llegara a formarse a temperaturas menores, no podría existir como tal, sino que se transformaría en el α - MnO_3Ba . El tiempo total de calentamiento fue de 75 minutos en cada una de las experiencias. En total se realizaron 12 ensayos en esas condiciones, variando en cada una de ellos la proporción de los reactivos. Se comprobó, que aún en el caso de emplear un gran exceso de MnO_2 con respecto al $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$, y si bien los productos eran de color bastante oscuro, ya los espectros de IR permitían observar una banda muy débil en la zona característica de los manganatos (V) (aprox. 760 cm^{-1}). Aun en el caso de emplearse la relación equimolecular, requerida por el proceso:



se obtuvieron productos fuertemente coloreados de verde y el espectro de IR ya daba en forma bien nítida el espectro del $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$.

Cuando se empleó la relación requerida por la reacción:



se pudo obtener un $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$ bastante puro, como se puede ver de los datos analíticos correspondientes a una de esas muestras:

<u>ANÁLISIS</u>		
	<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Manganeso =	16,98%	18,85%
Bario =	63,40%	62,40%
O activo =	7,40%	7,35%

También los diagramas de rayos X confirmaron la presencia de $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$ en los productos obtenidos por estas reacciones. Algunas experiencias realizadas a temperaturas menores (hasta 400 °C) empleando los reactivos en las proporciones requeridas por la ecuación (1) no permitieron tampoco identificar la presencia del manganato (VI).

Todas estas experiencias confirman plenamente que la reacción estudiada conduce exclusivamente a la formación del $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$ lo que aporta una prueba más sobre la excepcional estabilidad térmica de este manganato con respecto a los otros y muestran también que el manganato (V) no reacciona con un exceso de nitrato de bario.

También se ensayó una reacción similar a la recién descrita, empleando permanganato de bario en lugar del MnO_2 :



La mezcla de reactivos en la proporción requerida por la ecuación (3) se somete a calentamiento durante 3 a 5 horas en una mufa al aire, a temperaturas comprendidas entre 600 y 800 °C. Terminada la calcinación se obtenían productos de color verde intenso, cuyos diagramas de rayos X y espectros de IR confirmaron la formación del manganato (V) de bario. Los análisis químicos demostraron que después de cuatro horas de calentamiento, prácticamente el 90% del manganeso está como Mn (V).

ii) Reacciones de preparación en solución:

Estos métodos de preparación no han encontrado mucha aplicación puesto que con ellos es muy difícil obtener productos puros y buenos rendimientos (148a).

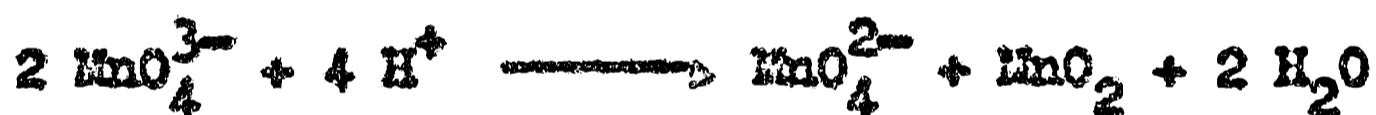
Dos son los métodos conocidos actualmente para obtener el $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$ en solución. El primero consiste en reducir mediante etanol una suspensión de MnO_4Ba en solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ al 30% (148a, 149). El proceso es bastante lento y los productos obtenidos generalmente aparecen bastante impurificados.

El otro método consiste en calentar directamente las suspensiones de MnO_4Ba en medio fuertemente alcalino durante lapsos prolongados de tiempo (148a). En esas condiciones el manganato(VI) se va reduciendo lentamente a manganato (V).

iii) Propiedades del $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$:

En las preparaciones que se realizaron por vía térmica, el $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$ apareció siempre como un polvo microcristalino de color verde esmeralda brillante. Superficialmente siempre aparecía algo opaco u oscuro, pero al molerlo finamente tomaba su característico color verde.

En agua es muy insoluble y se descompone lentamente, en cambio en medio ácido se desproporciona casi instantáneamente:



obteniéndose como producto final MnO_4^{2-} y MnO_2 ya que a su vez el MnO_4^{2-} que se forma en la primera faz de la desproporción, es también inestable en medio ácido y se descompone a su vez.

Se ensayó la solubilidad del manganato (V) en diversos solventes orgánicos, a saber: metanol, etanol, dimetilsulfóxido, piridina, tetracloruro de carbono, cloroformo y etilenglicol. En todos ellos no muestra solubilidad apreciable, tanto en frío como a las temperaturas de ebullición de los respectivos solventes y en todos ellos no da tampoco señales de descomposición.

iv) Estructura cristalina: El $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$ es isotípico con varios de los compuestos de fórmula general $(\text{XO}_4)_2\text{Ba}_3$ (X= V, Cr, P, As) (93, 149) y por lo tanto tendrá la misma estructura que el $(\text{PO}_4)_2\text{Ba}_3$: grupo espacial D_{3d}^5 y una fórmula por celda

unidad 202). Nuestros diagramas de rayos X confirmaron esa relación estructural entre el manganato(V) de bario y el fosfato respectivo. En la Tabla XVI se dan los valores de los espaciados interplanares y de las intensidades relativas observadas en un diagrama típico.

TABLA XVI

Diagrama de polvo del $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$

Radiación empleada: K_α del cobre (filtrada con Ni)

Angulo (2θ) barrido: 15-30°

$d_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	I/I_0
3,64	10	1,833	10
3,24	100	1,713	23
2,857	75	1,676	5
2,404	8	1,622	10
2,377	10	1,430	10
2,280	8	1,408	10
2,241	10	1,308	12
2,147	38	1,279	12
1,970	21	1,226	3

v) Espectro de IR: Del conocimiento del grupo espacial surge de inmediato que los aniones MnO_4^{3-} deben ocupar en el cristal los sitios de simetría C_{3v} . En este caso debe activarse el modo ν_1 y el modo ν_3 debe desdoblarse en sólo dos componentes ($E + A_1$). El espectro se muestra en la Fig. 30 y corresponde a una muestra obtenida por reacción entre $\alpha\text{-MnO}_3\text{Ba}$ y $\text{Ba}(\text{OH})_2$. En este espectro pueden verse dos bandas muy intensas en 821 y 757 cm^{-1} , que sin duda corresponden a las dos componentes de ν_3 . En cuanto al modo ν_1 , tampoco en este caso y como ocurre en compuestos isotípicos (cromatos (V) de bario y estroncio, ortovanadatos de bario y estroncio, etc) no puede verse banda alguna atribuible al mismo. Respecto a este modo nos parece de interés acotar que en un reciente trabajo, en el que se estudió el espectro de IR del manganato (V) de sodio en solución alcalina ⁶⁶⁾, se señala una banda en 863 cm^{-1} que se atribuye precisamente a ν_1 ; y por otro lado se menciona la presencia de una banda muy débil en 1630 cm^{-1} atribuible a la combinación $\nu_1 + \nu_3$.

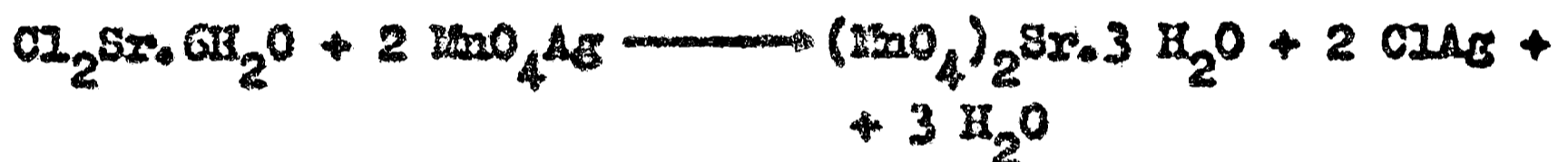
Hemos tratado de comprobar la presencia de alguna de esas bandas en los espectros del $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$, pero siempre, y aun preparando pastillas con concentraciones elevadas de muestra, con resultados negativos.

Por otro lado, Guerschais y col.⁷¹⁾ tampoco pudieron observar ninguna de esas dos bandas, en cambio observaron como nosotros, el modo $\sqrt{3}$ desdoblado en dos bandas y sus valores (828 y 758 cm^{-1}) coinciden muy bien con los nuestros.

3.- Los manganatos de estroncio:

a) Permanganato de estroncio trihidratado:

i) Preparación: El permanganato de estroncio trihidratado se obtuvo por reacción entre permanganato de plata y cloruro de estroncio ⁴⁴⁾. El procedimiento empleado fue el siguiente: En 20 ml de agua a 80 °C se disolvieron 1,30 g de $\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se agregaron en forma lenta y agitando constantemente, 2,20g de MnO_4Ag :



El cloruro de plata que precipitó, se filtró por medio de una placa de vidrio de poro fino y la solución resultante se concentró hasta casi sequedad, evaporando lentamente y con cuidado, sobre baño de agua a 60°C. Cuando casi todo el líquido se había evaporado, se llevó el cristalizador a un desecador de vacío y allí se terminó de secar completamente.

El análisis químico de la mejor de esas preparaciones dio los valores siguientes:

Muestra: P 19

<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Manganeso = 29,00%	28,70 %
Estroncio = 14,20%	14,04%
O activo = 21,10%	20,75 %

ii) Estructura cristalina: La estructura cristalina de este compuesto fue estudiada recientemente ^{57,58)}, encontrándose que pertenece al sistema cúbico; siendo su grupo espacial T^4

Y la celda unidad contiene cuatro fórmulas de $(\text{MnO}_4)_2\text{Sr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Para confirmar esta estructura se resolvió realizar el estudio del correspondiente diagrama de polvo y determinar el valor de la arista de la celda unitaria cúbica, y por otro lado reunir los datos del diagrama de polvo que no fueron publicados explícitamente por los autores que realizaron el estudio cristalográfico arriba citado.

Como se hizo habitualmente, se empleó la radiación K_α del cobre filtrada con níquel, y se usó como estándar interno el cloruro de sodio.

Las líneas del diagrama obtenido pudieron indicarse con relativa facilidad, con lo que se determinó de inmediato que el valor de la arista de la celda unitaria era:

$$a = 9,65 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Este valor está en excelente acuerdo con el previamente publicado ⁵⁸⁾ que es de $9,611 \pm 0,006 \text{ \AA}$.

En la Tabla XVII se presentan los valores de los espaciados interplanares observados y se los compara con los calculados, además de incluirse los índices determinados para cada línea y las intensidades relativas observadas para las mismas.

Se pudo comprobar además, que las condiciones de extinción para el grupo espacial T^4 , tomadas de las Tablas Internacionales de Cristalografía ⁸⁸⁾, son cumplidas por las reflexiones observadas. Las condiciones son las siguientes:

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

$$h \ 0 \ 0 ; h = 2n$$

De acuerdo con esto quedaría confirmado que el grupo espacial es T^4 ($P2_13$, N° 198).

111) Espectro de IR: De acuerdo con el estudio cristalográfico ⁵⁸⁾ los aniones ocupan en el cristal sitios de simetría C_3 . Haciendo uso de la Tabla V, puede verse de inmediato que para este caso el modo ν_3 debería desdoblarse en dos componentes (A+E) y que también debería observarse la activación del modo ν_1 . En la Fig. 31 puede verse el espectro y se puede comprobar que el mismo es mucho más complejo que lo esperado. La banda en 839 cm^{-1} puede ser asignada con seguridad al modo ν_1 , mientras que las cinco restantes deben corresponder a las dos componentes esperadas para ν_3 con desdoblamientos adicionales debidos seguramente a efectos dinámicos (simetría de correlación),

TABLE XVII

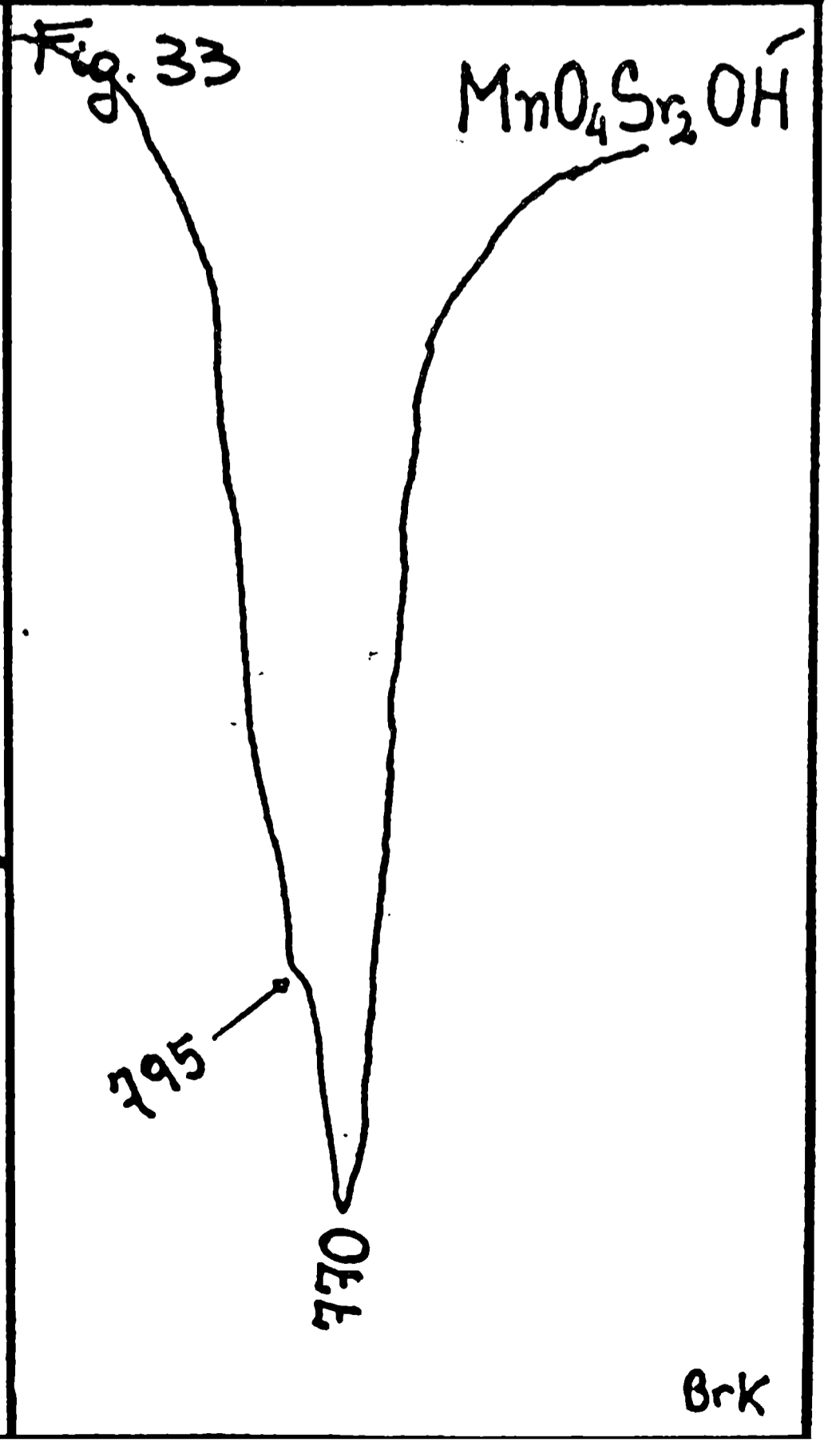
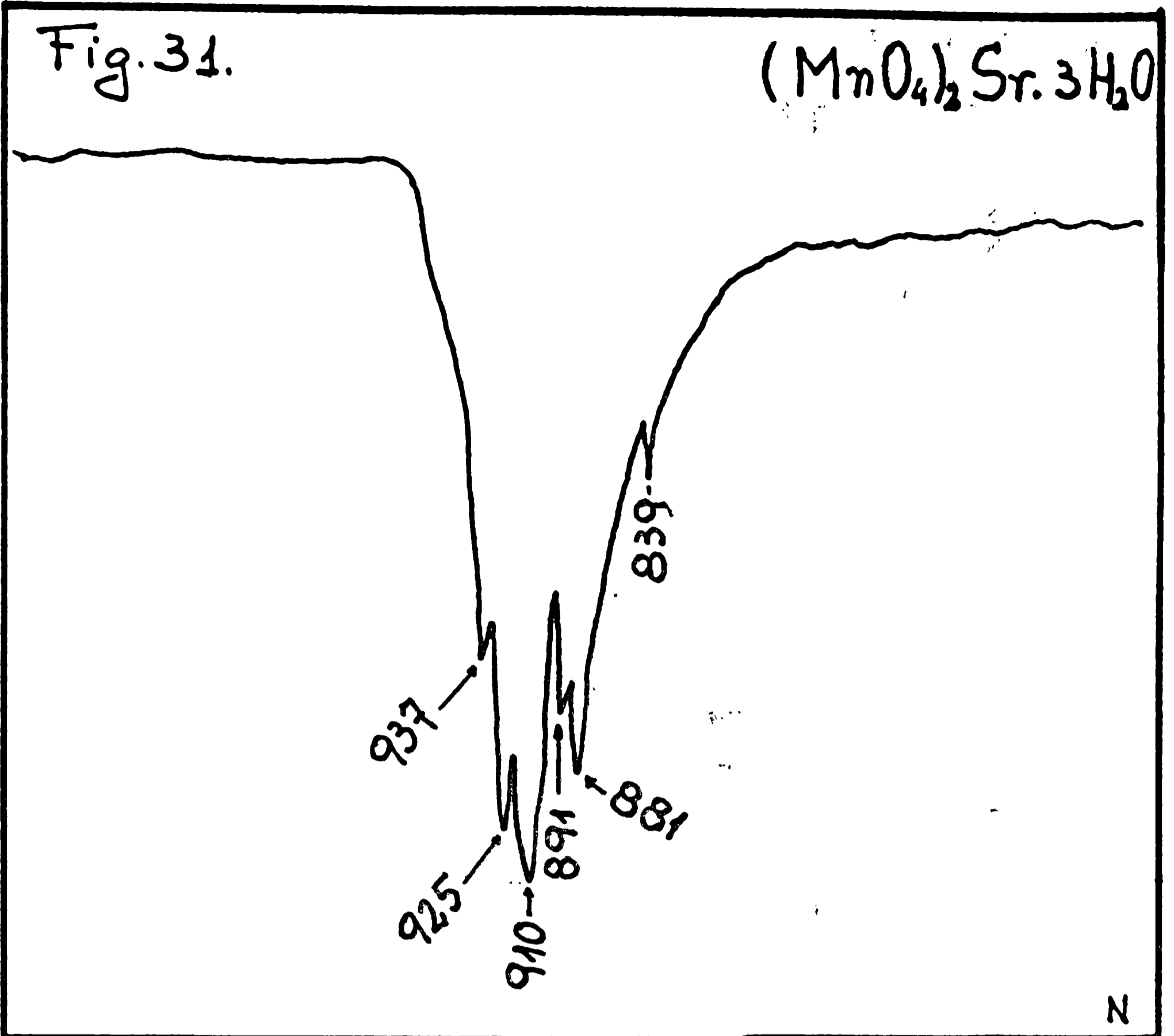
Datos cristalográficos del $(\text{KNO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

<u>h k l</u>	<u>d_{obs.}</u>	<u>d_{calc.}</u>	<u>I/I₀</u>
1 1 0	6,81	6,824	6
1 1 1	5,56	5,571	41
2 0 0	4,82	4,825	5
2 1 0	4,311	4,315	30
2 1 1	3,935	3,940	20
2 2 0	3,412	3,412	100
3 1 0	3,054	3,051	33
3 1 1	2,913	2,910	35
2 2 2	2,783	2,785	4
3 2 1	2,577	2,579	5
410-322	2,341	2,340	18
411-330	2,276	2,274	6
3 3 1	2,215	2,214	25
4 2 0	2,161	2,157	10
4 2 1	2,109	2,106	10
3 3 2	2,059	2,057	5

Valor de la arista de la celda unidad = $9,65 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Grupo espacial: T^4

Z = 4



ya que excepto en el par 891-881 cm^{-1} , las diferencias de frecuencias son algo elevadas como para que pueda suponerse que el desdoblamiento sea debido simplemente a acoplamientos interiónicos en la celda unidad.

Las bandas debidas a los modos vibracionales del agua pudieron verse en 1632 cm^{-1} (banda muy fina y definida claramente) y en aproximadamente 3420 cm^{-1} (banda muy ancha y poco definida). Cuando el espectro se obtiene en BrK, se observan diferencias notables en cuanto al número y posición de las bandas, obteniéndose finalmente un espectro muy similar al que se obtiene para otros permanganatos en las mismas condiciones (ver secc.6).

b) La descomposición térmica del permanganato de estroncio. El manganato de estroncio.

El estudio de la descomposición térmica del $(\text{MnO}_4)_2\text{Sr}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ reveló que el mismo es mucho menos estable que el permanganato de bario. Trabajando en una estufa a 100 °C son suficientes 40 horas para lograr la descomposición total del mismo. Se supone que también el proceso de descomposición es similar al del permanganato de bario:



De acuerdo con esta ecuación, la pérdida de peso observada debería ser del 21,10% y en el residuo debería encontrarse 37,45% de Mn, y el contenido en oxígeno activo del mismo debería ser de 16,33%.

En una de las experiencias típicas realizadas se obtuvieron los siguientes resultados:

Pérdida de peso = 20,40%

Residuo:

Mn = 37,80%

O activo = 12,85%

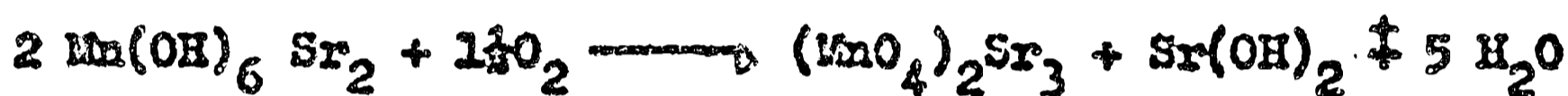
Como puede verse, el contenido en oxígeno activo vuelve a ser menor que el esperado, como sucedía también en el caso del permanganato de bario.

El espectro de IR del residuo nos permitió estudiar las vibraciones Mn-O en el MnO_4Sr . Este compuesto no pudo ser obtenido por otra vía, como se comentará más adelante, y aún no ha sido posible encontrar la forma de prepararlo puro (148a).

El espectro atribuible al MnO_4Sr , que se supone presente en el residuo de la descomposición térmica del permanganato se muestra en la Fig. 32, donde se puede ver de inmediato que el mismo aparece mejor resuelto que el correspondiente al MnO_4Ba . Si se admite que ambos compuestos son isotípicos (afirmación que se apoya en lo observado para otros compuestos de Sr y Ba, p.ej. los sulfatos y ferratos), debe esperarse el total desdoblamiento de ν_3 y la activación de ν_1 . Las bandas en 863, 839 y 828 cm^{-1} deben ser entonces las tres componentes de ν_3 y la banda en 803 cm^{-1} el modo ν_1 .

c) El manganato (V) de estroncio:

Es sumamente difícil obtener el manganato (V) de estroncio puro. La única reacción descrita en la literatura ¹⁴⁹⁾, es la representada por la ecuación:



y da un producto bastante impuro, ya que es prácticamente imposible extraer cuantitativamente el $\text{Sr}(\text{OH})_2$ formado junto con el manganato (V).

El único proceso que parece dar muestras relativamente puras de $(\text{MnO}_4)_2 \text{Sr}_3$ es la reacción entre SrO_2 y MnO_2 a 350 °C, en corriente de oxígeno ^{148a)}, aunque este método tiene el inconveniente de que el peróxido de estroncio necesario es bastante difícil de preparar.

Hemos realizado algunos ensayos para ver si era posible obtener el manganato (V) de estroncio por reacción entre MnO_2 y $(\text{NO}_3)_2 \text{Sr}$: se obtuvieron en forma sistemática productos de color negruzco, que no daban bandas de absorción en el IR entre 2000-600 cm^{-1} lo que es indicio de que pueden formarse mezclas de $\text{MnO}_3 \text{Sr}$ y $\text{MnO}_4 \text{Sr}_2$ como fuera sugerido por Scholder ^{148a)}.

d) El compuesto $\text{MnO}_4 \text{Sr}_2 \text{OH}$:

Al intentar la preparación del $\text{MnO}_4 \text{Sr}$ en solución, y empleando un método similar al usado para obtener el $\text{MnO}_4 \text{Ba}$, se obtuvo un resultado completamente inesperado, ya que se llega a obtener un compuesto de fórmula $\text{MnO}_4 \text{Sr}_2 \text{OH}$ en el que el manganeso se encuentra como manganeso (V), según lo demostraron los espectros de IR y las medidas de susceptibilidad magnética.

1) Preparación: Se emplea el mismo aparato que el descrito para la preparación del MnO_4Ba . En el balón se colocan 100 ml de solución de NaOH al 40% y se calienta a ebullición. A través de la ampolla se agrega gota a gota una solución de MnO_4K (5 g de permanganato en 40 ml de agua); terminado este agregado se prosigue el calentamiento a ebullición durante 5 minutos más, y seguidamente se agregan, también a través de la ampolla, 12 g de $\text{Cl}_2\text{Sr}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 40 ml de agua. Se calienta durante 10 minutos más y luego se deja enfriar por espacio de unos 10-15 minutos. Precipita un polvo microcristalino de color verde azulado intenso, fácilmente filtrable por medio de una placa G3.

El producto filtrado se lava con unos mililitros de solución de NaOH al 5% y luego con unos ml de NaOH al 2%. Por último se seca en una estufa a 80-90°C durante dos horas.

Como se comprobó que el producto puede ser tratado con metanol hirviente sin que se produzcan cambios en sus propiedades se decidió purificarlo ulteriormente para extraer totalmente el álcali retenido tratándolo con metanol: para ello se lo suspendió en 100 ml del solvente al que se mantuvo en ebullición, calentando a reflujo sobre baño de agua, durante dos horas. Este proceso se repite dos veces y el producto así tratado se volvió a filtrar. Se lavó 2-3 veces con pequeñas porciones de metanol frío y se secó en estufa a 80 °C durante varias horas.

En 1954, Scholder afirmó haber preparado el compuesto $(\text{MnO}_4)_2\text{Sr}_3$ reduciendo con etanol una solución de permanganato de potasio hidróxido de estroncio ¹⁴⁹⁾; efectuando esta reducción pudimos comprobar que en realidad el compuesto obtenido era idéntico al que habíamos podido preparar mediante el procedimiento descrito más arriba.

Recientemente el Prof. Scholder nos confirmó ^{148a)} que efectivamente en el proceso de reducción con etanol no se obtiene el $(\text{MnO}_4)_2\text{Sr}_3$ sino otro compuesto, al que él asigna la fórmula $(\text{MnO}_4)_2\text{Sr}_3\cdot\text{Sr}(\text{OH})_2$. Puede verse de inmediato que la fórmula propuesta por Scholder no es más que el doble de la propuesta por nosotros en base a las consideraciones que se hacen a continuación:

11) Identificación del compuesto:

1) Análisis químico:

En la forma habitual, se determinó el contenido en manganeso, estroncio y oxígeno activo de las muestras: la suma de los óxidos dio 96,68 %, de manera que el porcentaje que falta para completar 100% puede ser atribuido al OH⁻ que no se determinó. El detalle es el siguiente:

<u>% Hallados</u>	<u>% Calculados para MnO₄Sr₂OH</u>
OMn = 22,40 %	OMn = 22,78 %
OSr = 67,10 %	OSr = 66,60 %
O activo = 7,18 %	O activo = 7,72 %
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 96,68 %	OH = 2,90 %
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00 %

Los valores algo bajos observados para oxígeno activo y OMn y el valor algo alto para OSr encuentran su justificación en las observaciones realizadas por espectroscopía de IR, que revelaron sistemáticamente la presencia de CO₃Sr como impureza.

De todas maneras, el cálculo de la fórmula mínima a partir de los datos hallados (y suponiendo un 2,9 % de OH) da la fórmula propuesta: MnO₄Sr₂OH.

Otro compuesto que podría llegar a formarse en las condiciones de trabajo antes citadas es el MnO₄Sr₂Cl, pero este puede ser descartado, por cuanto los ensayos realizados para detectar ión cloruro en las muestras obtenidas fueron negativos y por otro lado, si en la preparación se emplea nitrato de estroncio en lugar de cloruro, se obtienen exactamente los mismos resultados.

2) Diagramas de polvo: El diagrama de polvo, que se discutirá más adelante, dio una serie de líneas que en su distribución es muy diferente a los diagramas observados para otros compuestos en estudio. No pudieron observarse líneas debidas al Sr(OH)₂ ni al (MnO₄)₂Sr₃; esta última sustancia se supone isotípica con el (MnO₄)₂Ba₃ por lo que tendría que presentar un diagrama muy similar.

De acuerdo a estos resultados, si es que se formara el compuesto propuesto por Scholder: (MnO₄)₂Sr₃·Sr(OH)₂, el mismo no es evidentemente una mezcla equimolecular de manganato (V) e hidróxido de estroncio, sino un compuesto con esa composición estequiométrica pero con una estructura perfectamente definida, lo que no deja de ser muy llamativo.

3) Espectros de IR: El espectro de IR presenta una intensa banda en la zona donde absorben corrientemente los manganatos (V), y otra, en la región de estiramiento O-H, lo que confirma la presencia del grupo hidroxilo en la molécula.

4) Medidas magnéticas: Las medidas de susceptibilidad magnética dieron la prueba más concluyente en favor de la existencia de un compuesto de fórmula MnO_4Sr_2OH y permitieron descartar la fórmula doble propuesta por Scholder, ya que cuando se empleaba en los cálculos el peso molecular doble se encontraba un momento magnético debido a cuatro electrones desapareados, lo que no está de acuerdo a lo esperado para el manganeso (V), que sólo debe poseer dos electrones desapareados. En cambio cuando en las ecuaciones correspondientes se introducía el peso molecular dado por la fórmula MnO_4Sr_2OH , se observaba casi el valor teórico esperado para un compuesto con dos electrones desapareados. Los estudios magnéticos realizados serán descritos en detalle más adelante.

5) Conclusiones: Los resultados del análisis químico, difracción de rayos X, espectroscopía de IR y medidas de susceptibilidad magnética no dejan prácticamente ninguna duda acerca de la identidad de este nuevo manganato de estroncio.

iii) Estructura cristalina; diagrama de polvo:

El diagrama de rayos X obtenido para este compuesto no es comparable, como ya se dijo, con el de ninguna de las otras sustancias estudiadas en este trabajo. Los datos del diagrama de polvo se reproducen en la Tabla XVIII.

Recientemente han sido descritos algunos compuestos ^{15,193)} que podrían estar estructuralmente relacionados con el que nos ocupa: se trata de algunos cromatos (V) de fórmula general CrO_4X_2Cl (X= Ca, Sr) y que se suponen isotípicos con el mineral espediosita (PO_4Ca_2OH). La comparación de nuestro diagrama de polvo con el correspondiente al CrO_4Sr_2Cl ¹⁵⁾ no mostró sin embargo analogías notables, por lo que deberán reunirse más datos sobre éste y otros compuestos relacionados para aclarar definitivamente su estructura cristalina.

TABLA XVIIIDiagrama de polvo del MnO, Sr_2OH Radiación utilizada: $K\alpha$ del cobre (filtrada con Ni)Angulo (2θ) barridos: 20-60°

<u>$d_{obs.}$</u>	<u>I/I_0</u>	<u>$d_{obs.}$</u>	<u>I/I_0</u>
4,31	10	2,150	2
3,72	13	2,070	17
3,42	13	2,018	8
3,25	14	1,975	20
2,983	100	1,910	11
2,870	28	1,866	18
2,543	3	1,818	2
2,392	5	1,746	2
2,273	3	1,722	2
2,227	3	y algunas líneas poco intensas más.	

iv) Espectro de IR: El espectro de IR, en la zona de estiramiento Mn-O, se presenta en la Fig. 33, ^{en el} se puede ver una única banda muy intensa, centrada en 770 cm^{-1} y una pequeña inflexión en 795 cm^{-1} que sin duda corresponden a dos de las componentes del modo $\sqrt{3}$. La banda debida al estiramiento O-H, del oxhidrilo, se presenta centrada en aproximadamente 3435 cm^{-1} y es muy ancha y poco definida.

El valor de frecuencia y el ancho notable de la banda hacen suponer la existencia de puentes de hidrógeno ^{17a)}.

v) Determinación de la susceptibilidad magnética y del momento magnético efectivo.

Para determinar la susceptibilidad magnética por el método de Gouy se usó un equipo similar al descrito por McMillan ¹⁰⁶⁾, que consta de un electroimán que produce un campo de unos 3500 Gauss; las muestras cargadas en pequeños tubitos de vidrio de fondo plano, de 12 cm de largo y 4mm de diámetro interno, se suspenden del brazo de una balanza de Mohr-Westphal, ubicada encima del electroimán, y se introducen entre las dos piezas polares del mismo.

Las variaciones de peso que experimenta la muestra al pesarla en presencia y en ausencia de campo magnético se determinan en forma rápida y precisa con la balanza de Mohr-Westphal.

Para efectuar las mediciones se empleó el método relativo, usando como sustancia patrón el tetratiocianatocobaltato (II) de mercurio, cuya susceptibilidad es perfectamente conocida y que es la sustancia empleada usualmente como patrón en este tipo de estudios 59).

Preparación del patrón: 2) En 150 ml de agua se disuelven 13,5 g de cloruro mercuríco y se lleva a ebullición. Se le va agregando, en forma lenta y agitando constantemente, otra solución que contiene 14 g de sulfato de cobalto heptahidratado y 15 g de tiocianato de amonio, en 25 ml de agua. Se mantiene la ebullición durante dos minutos más y se agita vigorosamente. Se filtra y lava varias veces el precipitado con agua. Se seca en estufa a 120 °C.

La susceptibilidad del patrón, a 20 °C, es de $16,44 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Prueba del método: Para probar la exactitud con que trabaja el equipo se realizaron varias medidas con diversos compuestos. Como se puede ver en el cuadro siguiente, los resultados fueron excelentes:

<u>Sustancia</u>	<u>momento magnético hallado</u>	<u>Literatura</u>
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5,74	5,75 90a)
$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,80	1,80 84a)
$(\text{SO}_4)_2\text{VNH}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2,81	2,83
$\text{Cr}(\text{CN})_6\text{K}_3$	3,83	3,87
		Calculado

Determinación de la susceptibilidad magnética del $\text{MnO}_4\text{Sr}_2\text{OH}$:

La susceptibilidad específica se puede determinar empleando la ecuación siguiente 106):

$$\chi = \frac{m \cdot M_0}{m_0 \cdot M} \cdot \chi_0$$

donde: M_0 es la masa del patrón

M es la masa de la muestra problema

m_0 es la diferencia de peso observada para el patrón con y sin campo.

m es la diferencia de peso observada para la muestra problema, con y sin campo.

χ_0 es la susceptibilidad del patrón.

Como ejemplo, en una de nuestras determinaciones se obtuvieron los siguientes datos:

$$M_0 = 0,6602 \text{ g}$$

$$M = 0,4800 \text{ g}$$

$$m = 0,0013 \text{ g}$$

$$m_0 = 0,0025 \text{ g}$$

Por consiguiente χ resultó ser igual a $11,78 \cdot 10^{-6}$.

La susceptibilidad molar resulta de multiplicar ese valor por el peso molecular del compuesto en estudio:

$$\chi_M = \chi \cdot M = 11,78 \cdot 10^{-6} \times 311,18 = 36,62 \cdot 10^{-4}$$

Para calcular el momento magnético efectivo (μ_{ef}) se hace uso de la relación siguiente ⁵¹⁾:

$$\mu_{ef} = 2,84 (\chi_M \cdot T)^{\frac{1}{2}}$$

donde T es la temperatura absoluta a la que se efectuó la medición, por lo tanto tendremos:

$$\mu_{ef} = 2,84 (36,62 \cdot 10^{-4} \cdot 283)^{\frac{1}{2}} = 2,92 \text{ magnetones de Bohr.}$$

El momento magnético efectivo teórico para dos electrones d desapareados, suponiendo únicamente la contribución de espín, se puede calcular a partir de la relación:

$$\mu_{ef} = [n(n+2)]^{\frac{1}{2}}$$

En nuestro caso $n=2$ y por lo tanto $\mu_{ef} = [2(2+2)]^{\frac{1}{2}} = 2,83 \text{ MB}$

Como puede verse la concordancia entre el valor teórico y el experimentalmente hallado es muy buena.

No se hicieron correcciones por diamagnetismo ni se midió con mayor exactitud la temperatura, puesto que estas correcciones son pequeñas frente al error principal del método ocasionado por el empleo de un campo magnético muy bajo, lo que hace que las deflexiones medidas sean muy pequeñas y por ende el error que se puede cometer en las pesadas es la principal fuente de inexactitud.

4.- Los permanganatos de potasio, rubidio y cesio

Estos tres permanganatos ofrecen una serie muy interesante de estudio, por cuanto son isotípicos y relativamente fáciles de obtener en estado de elevada pureza.

a) Preparación:

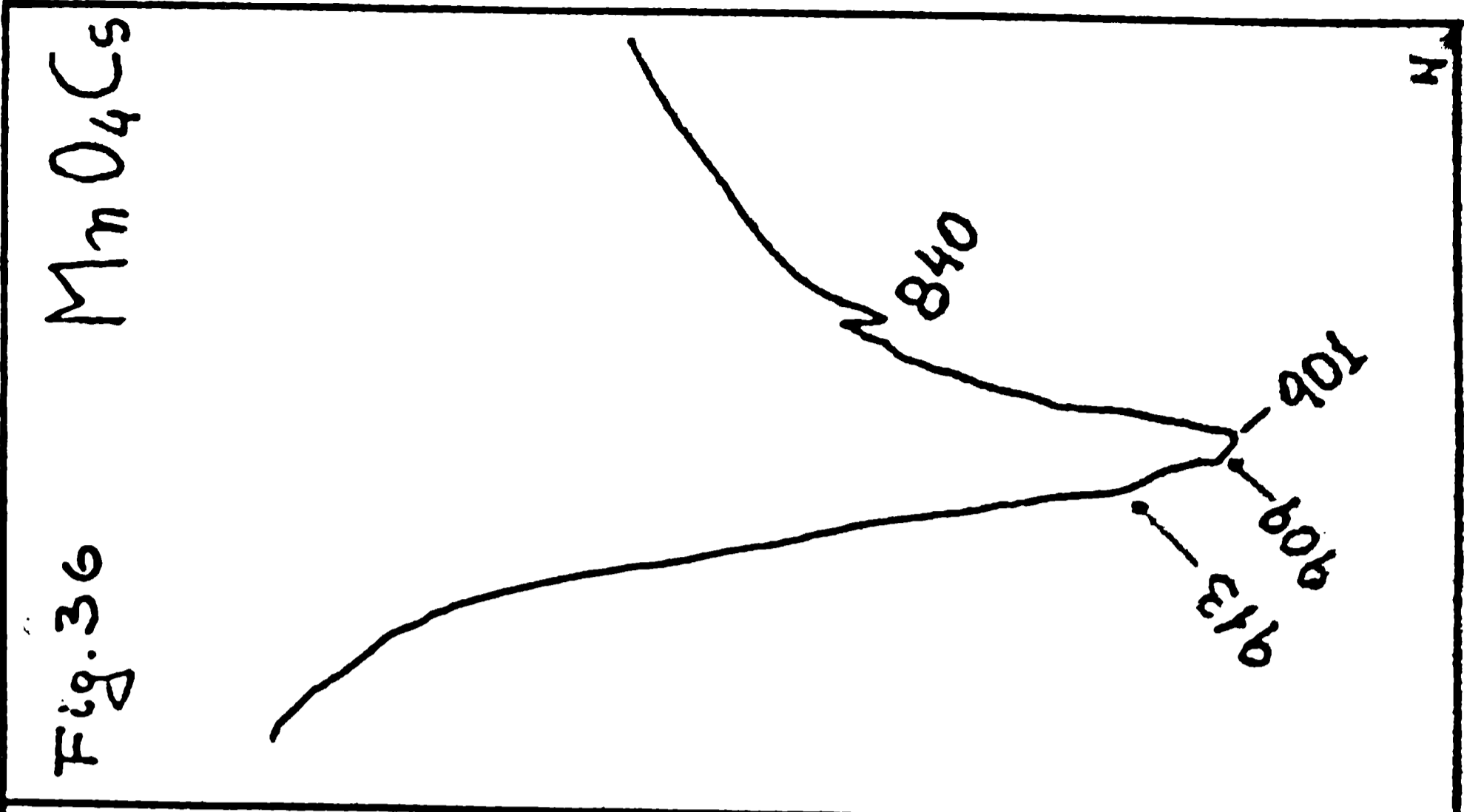
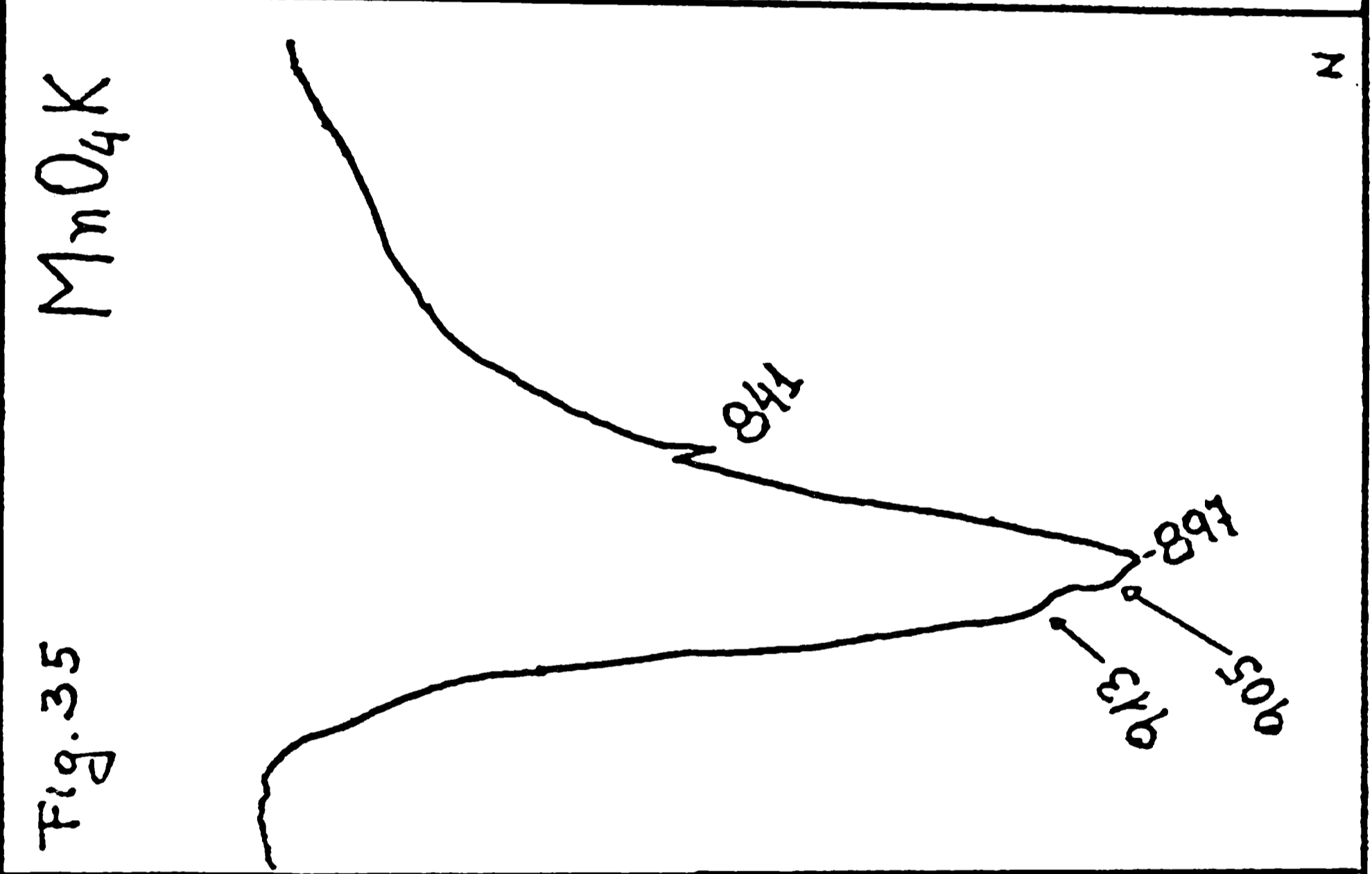
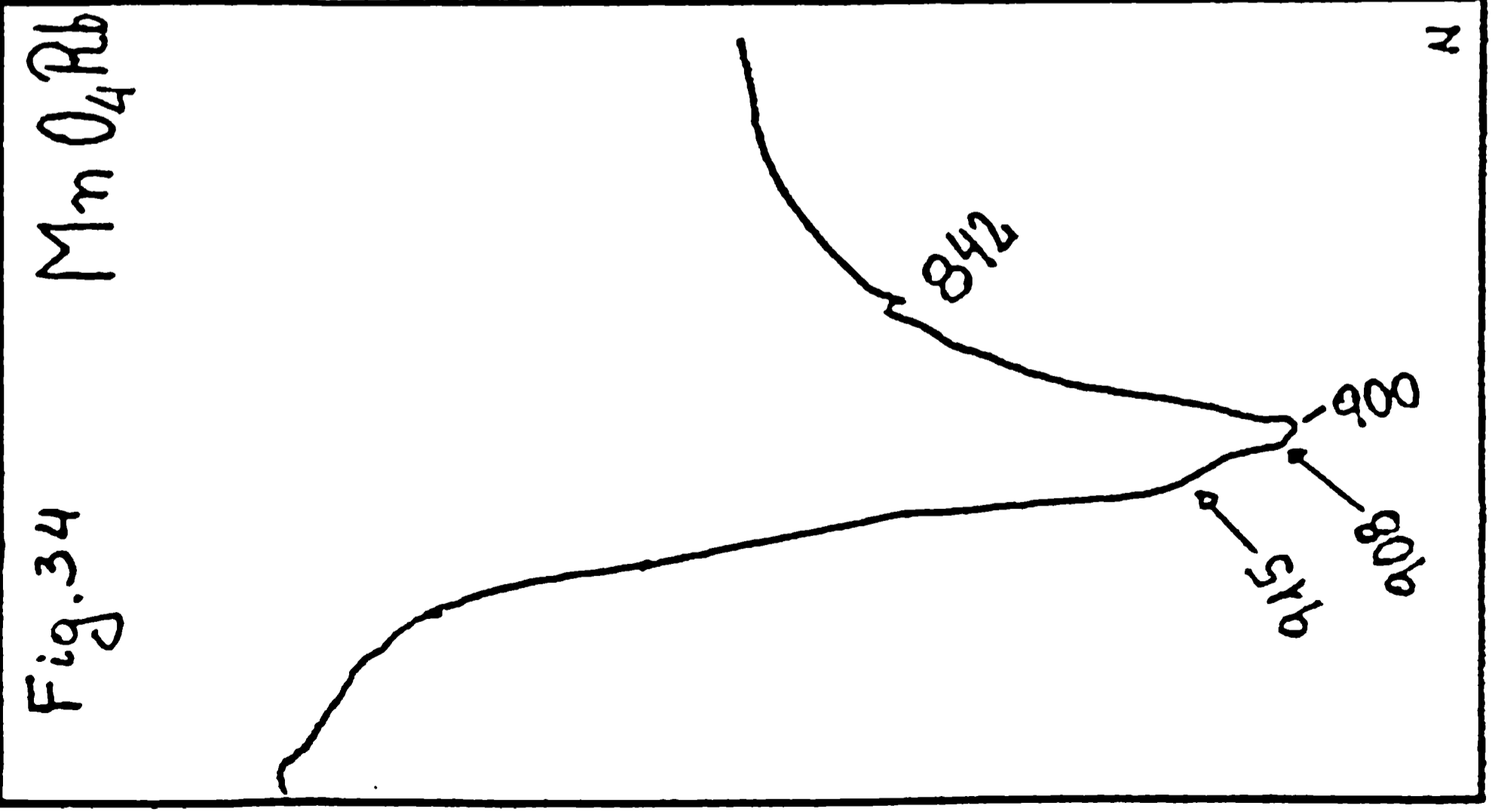
i) Permanganato de potasio: Se empleó, para efectuar los estudios una droga de pureza analítica, la que se sometió al proceso de purificación descrito por Prout & Tompkins¹⁴¹⁾; 12 g de reactivo se disuelven en 100 ml de agua destilada a 60 °C; se filtra rápidamente a través de una placa G4 y luego se deja 6-12 horas en un lugar oscuro y a 25 °C; se decanta el líquido sobrenadante y los cristales recogidos se secan en un desecador de vacío sobre KOH y en la oscuridad.

ii) Permanganato de rubidio: Se preparó de acuerdo a la técnica descrita por Crespi y Moles⁴³⁾ que consiste en agregar directamente una sal de rubidio sobre una solución concentrada de MnO_4K . Dada la gran insolubilidad del MnO_4Rb , este precipita en forma inmediata.

En un ensayo típico, se operó de la siguiente manera: en 12 ml de agua destilada a 80 °C se disuelven 4 g de MnO_4K . A esta solución se le añade otra, que contiene 3 g de ClRb en 10 ml de agua a 30 °C. Se deja enfriar hasta 25°C y se filtra a través de una placa G3. El producto crudo se recrystaliza una vez de agua caliente y luego se seca en un desecador de vacío sobre KOH. El MnO_4Rb se obtiene en forma de pequeños cristales de color violeta oscuro.

El producto purificado fue analizado yodométricamente, encontrándose que su pureza era del 99,5 %.

iii) Permanganato de cesio: Se empleó la misma técnica que en el caso anterior: en 50 ml de agua a 80 °C se disuelven 2,40 g de MnO_4K y se agregan 2 g de ClCs disueltos en 20 ml de agua a 30 °C. Se deja enfriar hasta 25 °C y el producto se filtra a través de una placa G3, recrystalizándolo posteriormente una vez, de agua caliente. El análisis yodométrico del producto indicó que su pureza era del 100%.



b) Estructuras cristalinas: Las estructuras cristalinas de los tres permanganatos fueron determinadas recientemente^{126,134,142)}

Los tres son isotípicos y poseen la estructura de barita: grupo espacial D_{2h}^{16} con cuatro fórmulas por celda unidad.

c) Espectros de IR: Los tres compuestos dan, como era de esperar, espectros muy similares. De acuerdo a la estructura cristalina, los iones permanganato deben ocupar sitios de simetría C_{3v} , lo que hace que se espere un desdoblamiento total del modo ν_3 y la activación del modo ν_1 . En las Figs. 34-36 se muestran los espectros respectivos. La asignación de bandas es la que se indica:

	ν_3	ν_1
MnO_4K	913, 905, 897 cm^{-1}	341 cm^{-1}
MnO_4Rb	915, 903, 900 "	342 "
MnO_4Cs	913, 909, 901 "	340 "

Recientemente Müller y Krebs¹²⁷⁾, en un interesante trabajo sobre los espectros de IR de algunos permanganatos, pertecnatos y perrenatos, obtuvieron también los espectros de los tres compuestos que nos ocupan. Los valores encontrados por estos autores coinciden muy bien con los hallados por nosotros.

Resultaba, asimismo, interesante comparar nuestros resultados con los obtenidos por Rocchiccioli¹⁴⁵⁾ para los mismos compuestos, ya que llama la atención el hecho de que en ningún caso se menciona la presencia de bandas en la zona 340-345 cm^{-1} , y en cambio en todos los casos se indique la presencia de una banda (atribuida al modo ν_1) en la zona de 1020 cm^{-1} . Ya Müller y Krebs¹²⁵⁾ llamaron la atención sobre este punto y aclararon que en sus propios estudios sobre el tema nunca pudo ser observada esa banda en la región de 1020 cm^{-1} , lo que coincide con nuestras propias observaciones.

5.- El manganato (VI) de potasio y los productos de la descomposición térmica de los permanganatos de potasio, rubidio y cesio.

a) Manganato (VI) de potasio: Aparte del MnO_4Ba , que fuera estudiado más adelante, el otro manganato (VI) que es también bien conocido y que puede ser obtenido en elevado grado de pureza es el MnO_4K_2 .

1) Preparación: Se lo obtuvo de acuerdo al método descrito por Scholder y Waterstradt¹⁵¹⁾;

En un balcón de 250 ml provisto de un refrigerante vertical para calentar a reflujo, se introducen 25 g de KOH p.a. disueltos en 25 ml de agua. A esta solución, se le agregan, en pequeñas porciones 2 g de permanganato de potasio y luego se calienta a ebullición durante 20 minutos, con lo que se produce la reacción:



Resulta así una solución de color verde oscuro que se deja enfriar a temperatura ambiente y el precipitado de MnO_4K_2 se filtra por medio de una placa G3. El producto se lava primeramente con 40 ml de KOH al 40% y luego con las siguientes soluciones, que deben estar todas a temperaturas de -10 a -15 °C:

- a) 40 ml de metanol + 5 g de KOH
- b) 70 ml de metanol + 3 g de KOH
- c) 40 ml de metanol + 0,5 g de KOH
- d) 100 ml de éter absoluto.

Por último, se colocan los cristales sobre un vidrio de reloj y se los guarda en un desecador de vacío sobre P_2O_5 .

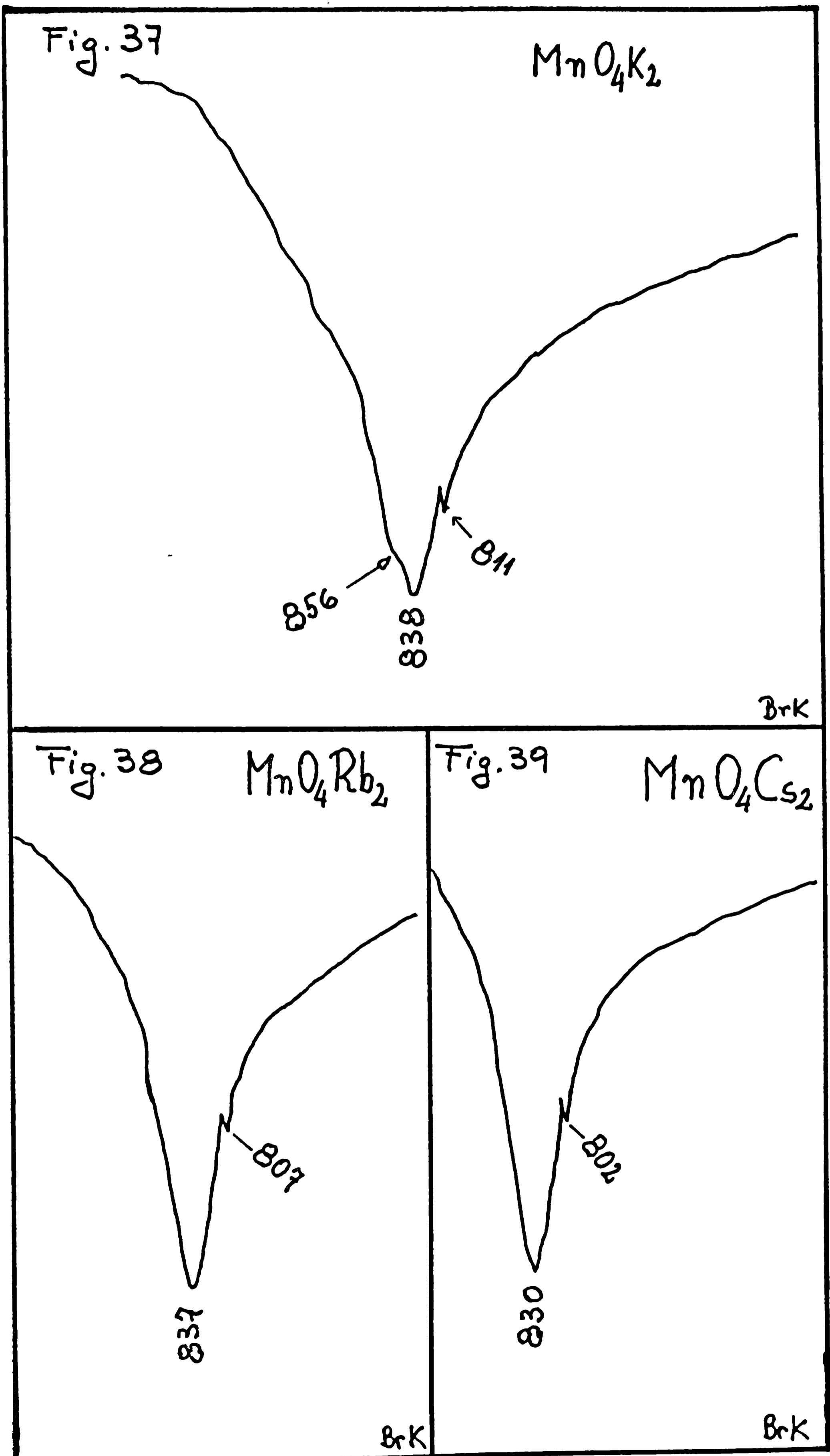
El análisis químico de la mejor de esas preparaciones dio los resultados siguientes:

<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Manganeso = 27,96 %	23,35 %
Potasio = 39,60 %	39,42 %
O activo = 17,90 %	18,12 %

El producto se obtiene en forma de finos cristales de color verde oscuro; que cuando se echan en agua la colorean instantáneamente de verde y luego de violeta por desproporción a permanganato y dióxido de manganeso.

ii) Estructura cristalina: Fue estudiada recientemente por Falenik¹³⁵⁾, quien demostró que posee la estructura de barita (grupo espacial D_{2h}^{16} y cuatro fórmulas de MnO_4K_2 por celda unidad).

iii) Espectro de IR: El espectro se reproduce en la Fig.37. Se puede ver una banda centrada en 838 cm^{-1} y una inflexión en 856 cm^{-1}

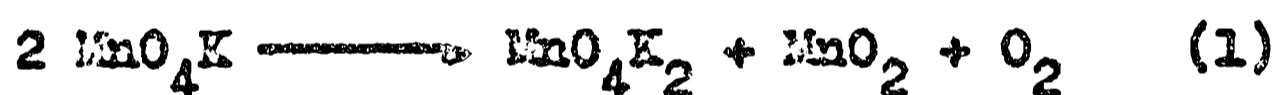


que corresponden sin duda a dos de las tres componentes esperadas para el modo ν_3 y una pequeña y nítida banda en 811 cm^{-1} que debe corresponder al modo ν_1 . Según las reglas de la simetría de los sitios los aniones están ocupando en el cristal sitios de simetría C_g por lo que se esperaría una remoción total de la triple degeneración del modo ν_3 , fenómeno que no alcanza a manifestarse, tal como sucede con otros compuestos isotópicos. Rocchiccioli ¹⁴⁵⁾ describe una sola banda, en 837 cm^{-1} pero no dice nada respecto a la de 811 cm^{-1} .

b) La descomposición térmica del MnO_4K : Para preparar el MnO_4K_2 se empleó también el proceso de descomposición térmica del permanganato de potasio; proceso que además presentaba un interés adicional ya que podía servir para confirmar las observaciones efectuadas durante la descomposición térmica de los permanganatos de estroncio y bario.

La termólisis del permanganato de potasio fue estudiada por numerosos autores ¹³³⁾ y se han propuesto para la misma una variedad notable de mecanismos. Según nuestros ensayos, el proceso que ocurre es comparable al postulado para el caso del $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}$ y todas las conclusiones a las que se arribaron en aquél caso son también aplicables a éste.

El proceso puede ser representado por la ecuación siguiente:



Los espectros de IR de los productos de termólisis revelaron claramente la presencia de MnO_4K_2 , ya que se obtiene el mismo espectro que para el MnO_4K_2 puro descrito en la sección anterior. Los espectros de IR no permitieron detectar la presencia de ningún otro manganato entre los productos de descomposición, de manera que otros procesos propuestos anteriormente y que involucran la formación de otros manganatos distintos del manganato (VI), pueden ser descartados.

Se realizaron dos series de experiencias; en las primeras se descompusieron muestras de MnO_4K , por calentamiento a 200°C (baño de etilenglicol) al aire, durante 8-10 horas. Los porcentajes de peso perdidos coincidían bien con lo esperado según la ecuación (1); ^{amiguo} y las determinaciones de oxígeno activo en los productos dieron siempre valores más bajos que los que se

esperaban, en forma similar a lo observado para los permanganatos de bario y estroncio.

En otras experiencias, realizadas a temperatura de 125 °C, se comprobó exactamente el mismo fenómeno.

c) La descomposición térmica de los permanganatos de rubidio y cesio.

Ambos permanganatos se descompusieron en forma lenta a la temperatura de 125 °C. En esas condiciones las reacciones tardan bastante tiempo en completarse; por ejemplo, para el permanganato de cesio, recién al cabo de 430 horas la descomposición había alcanzado un 90%.

También en estos casos, los porcentajes de oxígeno activo encontrados en los productos fueron inferiores a los esperados:

	<u>Esperados</u>	<u>Hallados</u>
MnO_4Rb	12,70 %	10,00 %
MnO_4Cs	10,02 %	9,05 %

Con los productos de estas termólisis se pudieron obtener y estudiar los espectros de IR de los respectivos manganatos (VI). Esos espectros se muestran en las Figs. 33 y 39 y se ve en las mismas, que existe una gran analogía entre esos espectros y el correspondiente al MnO_4K_2 , esto era esperable ya que en principio se puede admitir que las tres sustancias deben tener la misma estructura cristalina. Esta suposición se basa en el hecho de que también las series de permanganatos, percloratos y sulfatos de potasio, rubidio y cesio son isotípicas, y además porque tal afirmación está apoyada por las reglas estructurales de Gattow para compuestos de tipo AX_4B_2 ⁽⁶⁴⁾.

Como en el caso del MnO_4K_2 la banda central (337 cm^{-1} para el MnO_4Rb_2 y 330 cm^{-1} para el MnO_4Cs_2) debe corresponder al modo ν_3 , que tampoco en este caso alcanza a verse desdoblado y las bandas en 307 cm^{-1} (rubidio) y 302 cm^{-1} (cesio) son debidas al modo ν_1 .

También para estos dos manganatos, Rocchiccioli ⁽¹⁴⁵⁾ observó una sola banda: 832 cm^{-1} para el MnO_4Rb_2 y 829 cm^{-1} para el MnO_4Cs_2 .

6.- Los permanganatos de plata y de cobre

a) Permanganato de plata: Como en los casos de los permanganatos de rubidio y cesio, el permanganato de plata, debido a su muy pequeña solubilidad, puede ser preparado por agregado directo de una sal soluble de plata sobre una solución concentrada de permanganato de potasio.⁴⁴⁾

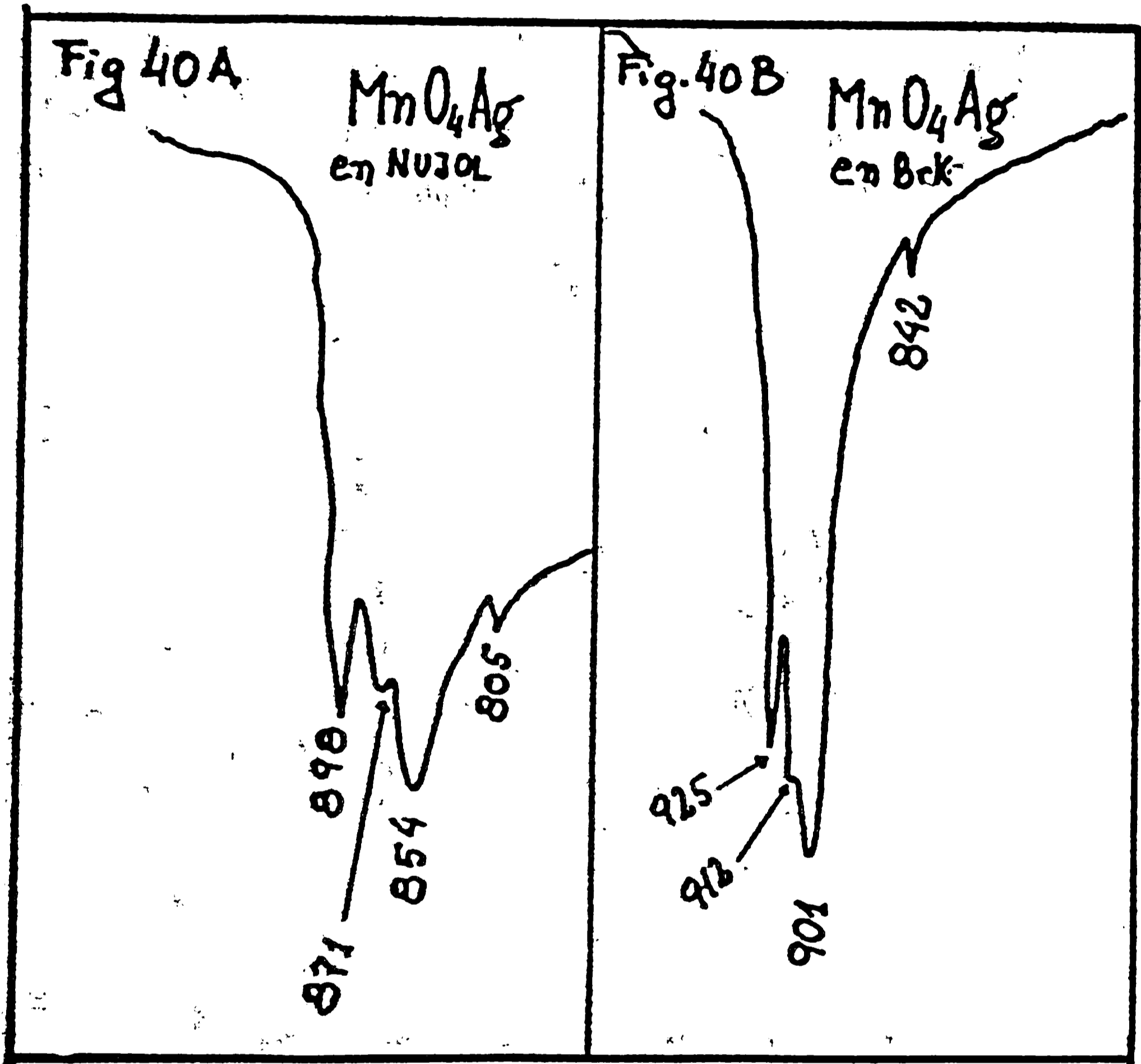
El detalle de la técnica es el siguiente²⁵⁾: En 300 ml de agua a 30 °C, se disuelven 4,66 g de permanganato de potasio y se agregan 3-4 gotas de ácido nítrico concentrado. Por otro lado, en otros 100 ml de agua a 30 °C, se disuelven 5,00 g de nitrato de plata y esta solución se vierte lentamente sobre la primera y se deja enfriar la mezcla lentamente. El permanganato de plata cristaliza en forma de pequeñas agujas de color violeta oscuro. El producto crudo se redisuelve en agua a 30 °C y se deja enfriar nuevamente.

En general, los productos obtenidos por este procedimiento tenían purezas comprendidas entre 99 y 100%.

La estructura cristalina de este compuesto fue estudiada por Büsser y Herrmann³³⁾ quienes determinaron que se trata de un cristal monoclinico (grupo espacial C_{2h}^5 con cuatro fórmulas de MnO_4Ag por celda unidad).

El espectro de IR, obtenido en Nujol, se muestra en la Fig.40A, donde puede apreciarse un espectro que en su forma general es bastante diferente al de los otros permanganatos estudiados. Las bandas en 893 y 845 y la inflexión en 871 cm^{-1} , son evidentemente las tres componentes de γ_3 y la banda en 805 cm^{-1} correspondería entonces al modo γ_1 . Estos resultados están en concordancia con lo esperado a partir de consideraciones de simetría, puesto que los iones permanganato ocupan en el cristal sitios de simetría C_1 lo que conduce al desdoblamiento total de γ_3 y a la activación de γ_1 (ver Tabla V).

También Müller y Krebs que estudiaron recientemente este permanganato¹²⁷⁾ observaron que este espectro es diferente al de otros permanganatos, y los valores encontrados por esos autores (893, 832 y 852 cm^{-1} para las componentes de γ_3 y 800 cm^{-1} para γ_1) concuerdan muy bien con los observados por nosotros.



Cuando el espectro de IR se obtiene empleando la técnica de pastillas de BrK, se consigue un espectro totalmente diferente, y es el que se muestra en la Fig. 40B. Un espectro muy similar a este se observó para casi todos los permanganatos, cuando se empleó esta técnica para registrar los espectros.

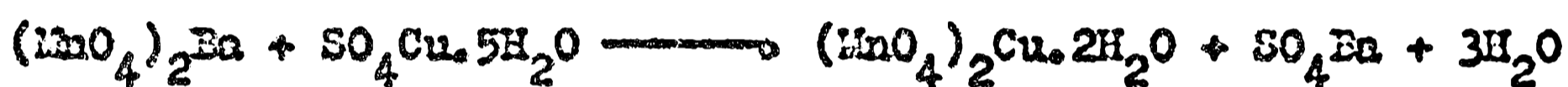
Seguramente este espectro es debido al ion permanganato "aislado" en una matriz de BrK, como consecuencia de un fenómeno de intercambio. Las bandas en 925 y 901 y la inflexión en 912 cm⁻¹ son las componentes del modo ν_3 y la banda en 842 cm⁻¹ debe pertenecer al modo ν_1 .

Es interesante acotar, respecto a este problema, que de todos los tetroxometalatos estudiados, los permanganatos son los que parecen tener una mayor facilidad de intercambio con el BrK, puesto que aún algunos permanganatos que no poseen agua de hidratación en su molécula (cuya presencia aparentemente favorece estos procesos¹⁰³) y que pudieron obtenerse perfectamente anhidros permitieron observar este fenómeno. En el caso del permanganato de plata, el intercambio se produce en forma sumamente rápida y seguramente se ve favorecido por la formación del BrAg, que posee una elevada energía reticular:



b) Permanganato de cobre dihidratado:

Se lo pudo obtener por reacción entre permanganato de bario y sulfato de cobre pentahidratado¹⁴⁴:



En 30 ml de agua se disolvieron 5,53 g de permanganato de bario; y en otros 30 ml de agua, 3,72 g de sulfato de cobre pentahidratado. Ambas soluciones se calentaron a 80 °C y luego se vertió la segunda de ellas sobre la primera, agitando continuamente y se dejó unos minutos en reposo. El precipitado de sulfato de bario se filtró empleando una placa G4 y la solución resultante se concentró lentamente sobre un baño de agua a 60-65 °C, hasta casi sequedad, terminándose el secado en un desecador de vacío sobre KOH. Como en el caso de otros permanganatos hidratados, tampoco en este caso se recrystalizó el producto, debido a su gran solubilidad en agua; pero de todos modos la pureza de las diversas muestras preparadas por este método resultó, en todos los casos, superior al 96 %.

El permanganato de cobre dihidratado es muy higroscópico y por lo tanto bastante difícil de manejar.

La estructura cristalina de este compuesto no ha sido estudiada todavía, y su diagrama de rayos X es sumamente complejo, y no es comparable con el de ninguna de las otras sustancias estudiadas, ni con el de otros compuestos similares de cobre que figuran en la literatura, por lo que debe admitirse que posee una estructura diferente. Los datos del diagrama de polvo figuran reunidos en la Tabla XIX.

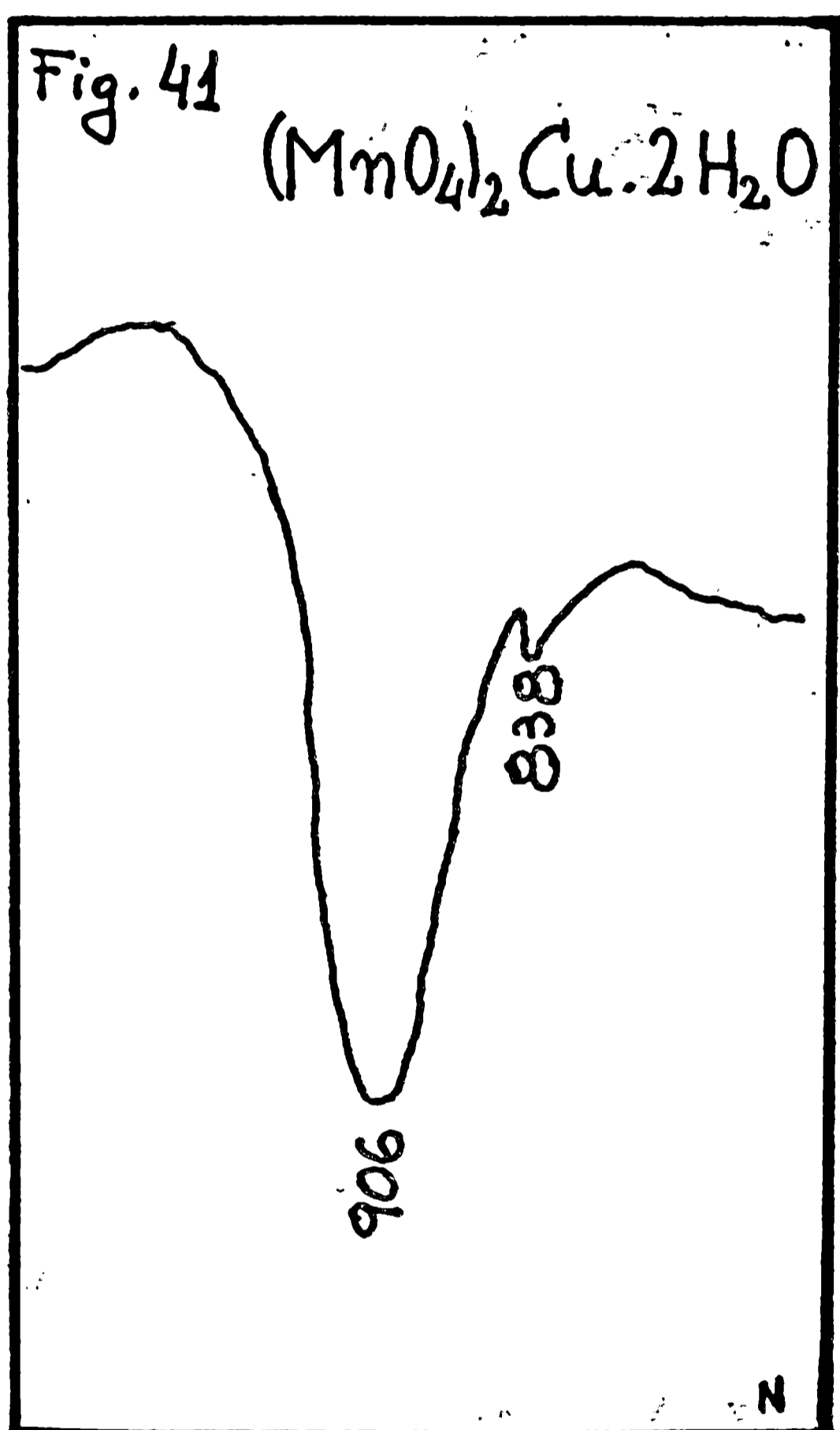
TABLA XIIDiagrama de polvo del $(MnO_4)_2Cu \cdot 2H_2O$ Radiación empleada: K_{α} del cobre (filtrada con Ni)Angulo (2θ) barrido: 12-55°

<u>$d_{obs.}$</u>	<u>I/I_0</u>	<u>$d_{obs.}$</u>	<u>I/I_0</u>
6,60	4	2,771	24
4,90	9	2,697	8
3,95	17	2,570	12
4,33	9	2,523	11
4,115	50	2,430	5
4,000	36	2,411	6
3,935	100	2,388	5
3,841	55	2,310	5
3,630	8	2,243	5
3,585	8	2,151	2
3,427	31	2,080	11
3,230	11	2,015	3
3,210	2	1,985	15
3,064	2	1,923	7
2,945	3	1,896	2
2,865	58	1,848	8

y varias líneas débiles más.

Con el espectro de IR, obtenido en KrK , se observa el mismo fenómeno que ya se comentó para el caso del permanganato de plata, obteniéndose finalmente un espectro muy similar al de la Fig.40B.

Cuando se trabaja empleando la técnica de suspensiones en Nujol, se obtiene el espectro que se reproduce en la Fig.41 que presenta una banda muy intensa en 906 cm^{-1} asignable a ν_3 y otra, bastante bien definida en 838 cm^{-1} que corresponde a ν_4 . Las bandas debidas a los modos de vibración del agua aparecen en 3400 cm^{-1} (muy ancha y poco definida) y 1610 cm^{-1} (muy bien definida).



7.- Los permanganatos hexahidratados de magnesio, cinc, níquel y cadmio.

a) Preparación: Todos estos, permanganatos se prepararon tratando una solución concentrada de permanganato de bario con los sulfatos correspondientes:



El sulfato de bario que precipita en todos los casos se filtró, empleando una placa G4 y la solución resultante se evaporó lentamente sobre baño de agua a 60-65 °C hasta casi sequedad; se terminó el secado en un desecador de vacío sobre KOH.

Dada la gran solubilidad de todos ellos, es muy difícil purificarlos por recristalización en agua; de todas maneras los productos obtenidos tenían en todos los casos una pureza que oscilaba entre el 95 y el 93%. Además todos estos permanganatos son fuertemente higroscópicos, lo que hace muy engorroso el trabajo con ellos.

b) La estructura cristalina de los permanganatos hexahidratados de magnesio, cinc y níquel.

La estructura cristalina de estos tres permanganatos fue determinada recientemente por Müller y Krebs ¹²⁶⁾. Dichos autores encontraron que se trataba en todos los casos de cristales ortorrómbicos (grupo espacial C_{2v}^7 con dos fórmulas por celda unitaria) que están estructuralmente relacionados con el perclorato de magnesio hexahidratado ¹⁹¹⁾, cuya estructura a su vez puede ser derivada de la forma hexagonal del $\text{ClO}_4\text{M} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Los diagramas de rayos X obtenidos para estos permanganatos permitieron confirmar estas afirmaciones.

c) La estructura cristalina del permanganato de cadmio hexahidratado.

Como sobre este permanganato no existen datos estructurales, y dado que su diagrama de rayos X era muy similar al de los otros tres estudiados en esta sección, se resolvió realizar un estudio cristalográfico más completo del mismo.

Los diagramas se obtuvieron empleando la radiación K_{α} del cobre filtrada con níquel y como standard interno se empleó el ClNa .

1) Indiciado de los picos y cálculo de los parámetros de la celda unitaria.

Tomando como base los diagramas de los otros permanganatos y los de los correspondientes percloratos (que también son isotípicos con todos ellos), se indicieron por comparación algunas de las líneas más características del diagrama y con ellas se calcularon los parámetros de la celda unitaria, que resultaron ser los siguientes:

$$a = 8,04 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 13,91 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c = 5,34 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

En la asignación de estos valores, se tuvo en cuenta, como siempre, la convención aconsejada por la Unión Internacional de Cristalografía ⁴⁶⁾ en el sentido de que para el sistema ortorrómbico se toma $b > a > c$.

Conociendo los parámetros y haciendo uso de la ecuación parametral para el sistema ortorrómbico:

$$1/d^2 = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

se logró efectuar la asignación de índices a las líneas restantes. En la Tabla XX se reúnen los valores de los espaciados interplanares observados y se los compara con los calculados; como puede apreciarse la concordancia es muy buena. En la misma Tabla se incluyen las intensidades relativas determinadas para cada una de las reflexiones y los índices asignados a las mismas.

ii) Densidad y contenido de la celda unitaria:

La densidad del sólido, a 20 °C, se determinó por picnometría en benceno y el promedio de varias determinaciones dio un valor de 2,49 g/cm³. Con este dato y el volumen de la celda unitaria (597,206 Å³) calculado a partir de los parámetros se pudo determinar que existen dos fórmulas de $(\text{MnO}_4)_2 \text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por celda unitaria.

La densidad calculada (2,548 g/cm³) está también en buena concordancia con la hallada experimentalmente.

T A B L A X X
Datos cristalográficos del $(\text{MnO}_4)_2 \cdot \text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

<u>h k l</u>	<u>d_{obs.}</u>	<u>d_{calc.}</u>	<u>I/I₀</u>
2 0 0	6,950	6,955	7
2 1 0	5,290	5,259	12
201-111	4,230	4,236	70
0 2 0	4,023	4,020	100
4 0 0	3,476	3,478	3
0 2 1	3,210	3,211	15
401-221	2,916	2,916	48
0 0 2	2,671	2,670	3
2 0 2	2,492	2,492	12
1 3 1	2,359	2,360	17
6 0 0	2,319	2,318	12
0 2 2	2,223	2,224	3
402-222	2,113	2,118	15
3 2 2	2,007	2,005	16
2 4 0	1,928	1,931	10
	1,870		28
	1,810		11

y algunas líneas débiles más.

$$a = 8,04 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 13,91 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c = 5,34 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$\text{densidad pic.} = 2,49 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Grupo espacial} = C_{2v}^7 \text{ (Pmm } 2_1)$$

iii) Grupo espacial: Dado que la coincidencia entre los diagramas comparados es excelente, resulta evidente que todos deben poseer el mismo grupo espacial; de todas formas para asegurar este punto se verificó, empleando las Tablas Internacionales de Cristalografía⁸⁸⁾, si las extinciones sistemáticas que ofrece el diagrama del permanganato de cadmio corresponden al grupo espacial C_{2v}^7 . Las condiciones de extinción son las siguientes:

$$\begin{aligned} hkl &= \text{ninguna} \\ Okl &= \text{ninguna} \\ h0l \ ; \ l+h = 2n \\ hk0 &= \text{ninguna} \\ h00 \ ; \ (h=2n) \\ Ok0 &= \text{ninguna} \\ 00l \ \neq \ (l=2n) \end{aligned}$$

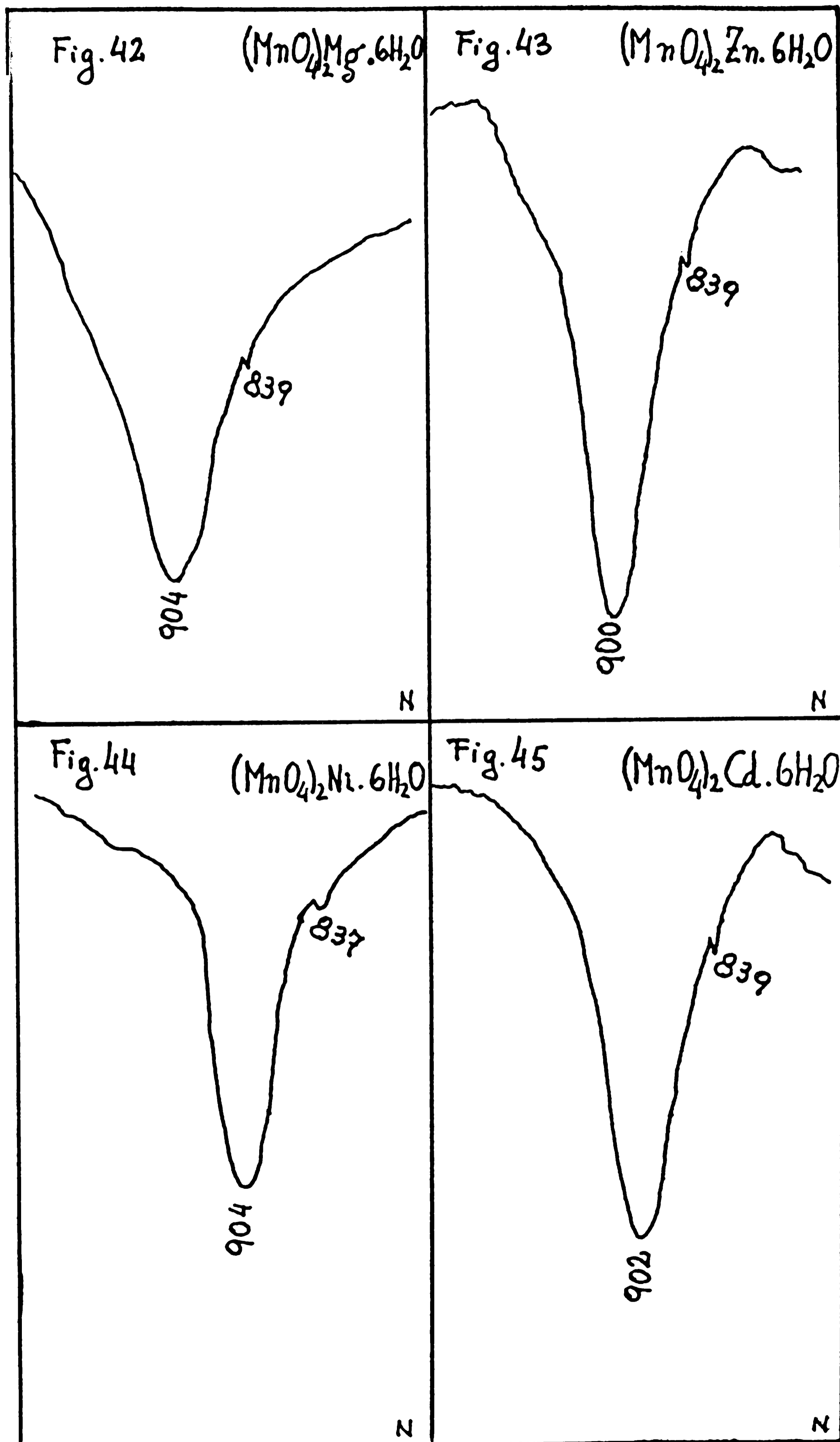
Puede verificarse de inmediato que todas estas condiciones son cumplidas por las líneas del diagrama, por lo que su grupo espacial es evidentemente C_{2v}^7 (Pm 2_1 , N°31).

d) Los espectros de IR de los permanganatos hexahidratados de magnesio, cinc, níquel y cadmio

Los espectros de IR, de los cuatro permanganatos son, como era esperable, muy similares entre sí. De acuerdo con su estructura cristalina se esperaría un desdoblamiento total del modo ν_3 en sus tres componentes y la activación del modo ν_1 , en razón de que los iones permanganato se encuentran ocupando en el cristal sitios de simetría C_1 .

En los espectros reproducidos en las Figs. 42-45 no puede verse el esperado desdoblamiento total de ν_3 , ya que en todos los casos este modo aparece en forma de una única y muy intensa banda. Por otro lado, el modo ν_1 , si bien alcanza a visualizarse en todos los casos, no es tan intenso y bien definido como en otros permanganatos.

El detalle de las asignaciones se indica seguidamente:



Compuesto	ν_3	ν_1
$(\text{MnO}_4)_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	904 cm^{-1}	839 cm^{-1}
$(\text{MnO}_4)_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	900 "	839 "
$(\text{MnO}_4)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	904 "	837 "
$(\text{MnO}_4)_2\text{Cd} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	902 "	839 "

Las bandas debidas a las vibraciones de las moléculas de agua fueron observadas en las zonas siguientes:

Mg: Una banda muy ancha centrada aproximadamente en 3425 cm^{-1} y una banda mejor definida y fina, en 1616 cm^{-1} .

Zn: Una banda ancha con dos picos bastante bien definidos en 3495 y 3430 cm^{-1} y una banda fina y definida en 1612 cm^{-1} .

Ni: Una banda muy ancha con un mínimo en 3395 cm^{-1} y una inflexión en 3510 cm^{-1} , una banda mejor definida en 1622 cm^{-1} .

Cd: Una banda muy ancha con un mínimo bastante pronunciado en 3525 cm^{-1} y una banda más fina y bien definida en 1618 cm^{-1} .

8.- El permanganato de hexamino cobalto (III)

Como ejemplo de un permanganato de catión trivalente se decidió elegir el de hexamino cobalto (III), ya que aparte del método de preparación descrito por Klobb⁹⁴⁾ en 1887, no existe en la literatura ningún otro dato referente a este permanganato, por lo que resultaba de interés determinar algunas de sus propiedades.

a) Preparación: Se lo puede obtener por reacción directa entre soluciones concentradas de permanganato de potasio y cloruro de hexaminocobalto (III): el permanganato de hexaminocobalto (III) que es muy insoluble en agua precipita de inmediato⁹⁴⁾. Se debe trabajar con un gran exceso de permanganato de potasio para poder obtener un producto puro. Klobb aconseja por ello emplear 12 moles de MnO_4K por cada mol de cloruro de hexaminocobalto (III).

i) Preparación del cloruro de hexaminocobalto(III):²⁵⁾ A una mezcla formada por 24 g de cloruro de cobalto (II) hexahidratado y 16 g de cloruro de amonio se le añaden 20 ml de agua

y el conjunto se agita hasta lograr la máxima disolución de las sales. A continuación se añaden 0,5 g de carbón activado y 50 ml de amoníaco concentrado y se hace burbujear aire a través de la disolución: en esas condiciones el cobalto (II) es oxidado a cobalto (III). Cuando la disolución toma un color pardo amarillento se suspende el pasaje de aire: el precipitado y el carbón activado se filtran y luego se redissuelve el complejo en HCl 2%. De esta forma se lo separa del carbón, y a la solución límpida se le agregan seguidamente unos 40 ml de HCl concentrado con lo que el complejo vuelve a precipitar. El precipitado se filtra y se lava dos veces con etanol de 60% y luego varias veces con etanol de 95 %, finalmente se lo seca durante varias horas en una estufa a 90°C.

ii) Preparación del permanganato de hexamino cobalto (III)

En una de las preparaciones realizadas se operó de la siguiente manera: 3,5 g de MnO_4K se disolvieron en 60 ml de agua a 55 °C. Por otro lado se disolvieron 0,5 g de cloruro de hexaminocobalto (III) en 20 ml de agua, también a 55 °C y esta última solución se agregó lentamente, y agitando constantemente, sobre la anterior. Se dejó en reposo hasta que la solución llegara a la temperatura ambiente y luego se filtró el precipitado empleando una placa G3. Se lavó varias veces con agua fría y luego se secó al vacío sobre KOH. El análisis químico del producto reveló que su pureza era del 98%.

b) Propiedades: Se presenta en forma de pequeños cristales de color violeta oscuro, muy insolubles en agua. En agua caliente (a temperaturas mayores de 60 °C) se descompone con bastante rapidez. Explota por percusión y aún al molerlo en el mortero deben tomarse muchas precauciones para no descomponerlo.

c) Análisis térmico diferencial: Para conocer con algún detalle las propiedades térmicas de la sustancia, y sobre todo para determinar su temperatura de descomposición, se efectuó el estudio de su termograma diferencial.

Estos ensayos se realizaron empleando un equipo DTA de la firma Dupont, usando alúmina como referencia y un programa de temperatura de 10 °C/minuto.

El termograma revela dos pequeños picos exotérmicos en 100 y

y 107,5 °C y un pico endotérmico en 103,2 °C. La sustancia comienza a descomponerse rápidamente a partir de 108,75 °C y la descomposición termina en explosión en 116,25 °C. Como residuo de la descomposición se obtiene una sustancia pulverulenta, finamente dividida de color negro verdoso, cuyo espectro de IR no presenta bandas en la zona 2000-600 cm^{-1} ; recién hacia la última parte del espectro comienza a manifestarse una banda bastante intensa, lo que probablemente revelaría la presencia de MnO_2 .

Quisiera agradecer al Dr. A. G. Alvarez, quien tuvo la amabilidad de obtener los termogramas y asesorarnos en varios aspectos relacionados con esta técnica de análisis térmico.

d) Estructura cristalina: Para el estudio de la estructura cristalina, se empleó, como en los otros casos, el método de polvo (Debye-Scherrer), y la radiación K_{α} del cobre filtrada con Ni. Como standard interno se usó el ClNa.

La sencillez del diagrama hizo pensar de inmediato, que podría tratarse de un cristal cúbico, y en efecto se lo pudo indicar con relativa facilidad, encontrándose una gran analogía entre el diagrama de polvo de esta sustancia y el correspondiente al perclorato de hexaminocobalto(III) ¹⁹⁸⁾ compuesto con el que lo suponíamos estructuralmente relacionado, tal como se había observado para varios otros permanganatos y percloratos. En la Tabla XXI se muestran los valores de los espaciados interplanares observados y se los compara con los calculados en base al indicio que también se incluye. En la misma Tabla figuran también las intensidades relativas observadas para cada una de las líneas del diagrama.

La longitud de la arista calculada para la celda unitaria cúbica dio el valor:

$$a = 11,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

por lo que el volumen de la celda unitaria resulta ser de $1.431,54 \text{ \AA}^3$.

La densidad, determinada por picnometría en benceno dio un valor de $2,16 \text{ g/cm}^3$; con este dato y el volumen de la celda, se estableció de inmediato que la celda unitaria contiene cuatro fórmulas de $(\text{MnO}_4)_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$.

La densidad calculada teóricamente a partir de los datos cristalográficos arrojó un valor de $2,320 \text{ g/cm}^3$, que está en buena

concordancia con el obtenido experimentalmente.

A partir de los datos obtenidos de los diagramas de polvo resulta difícil establecer con seguridad el grupo espacial, ya que serían necesarios también datos de estudios con monocristales, pero sin embargo es posible afirmar que el permanganato de hexaminocobalto (III) debe estar estructuralmente relacionado con los compuestos cuya estructura se deriva del ioduro de hexaminocobalto (III) ¹⁹⁷.

TABLA XXI

Datos cristalográficos del $(MnO_4)_3[Co(NH_3)_6]$

<u>h k l</u>	<u>d_{obs.}</u>	<u>d_{calc.}</u>	<u>I/I₀</u>
2 2 0	4,04	4,04	100
4 0 0	2,85	2,85	32
4 2 2	2,32	2,32	5
511-333	2,19	2,19	3
4 4 0	2,02	2,02	5
600-442	1,90	1,90	1
6 2 0	1,791	1,799	8
711-551	1,586	1,596	1
6 4 2	1,531	1,523	3
822-660	1,346	1,345	3

e) El espectro de IR: Tanto el anión como el catión presentan

bandas en la zona que abarca nuestro aparato.

Se observaron diferencias notables, sobre todo en cuanto al número de bandas, al emplear las dos técnicas usuales para obtener los espectros de IR, la discusión se basará en los resultados obtenidos al emplear suspensiones en Nujol; fundamentalmente por ser esta la técnica que dio en general los resultados más reproducibles no sólo con este, sino también con los otros permanganatos estudiados, y porque por otro lado las bandas debidas a las vibraciones del catión se asemejan mucho más

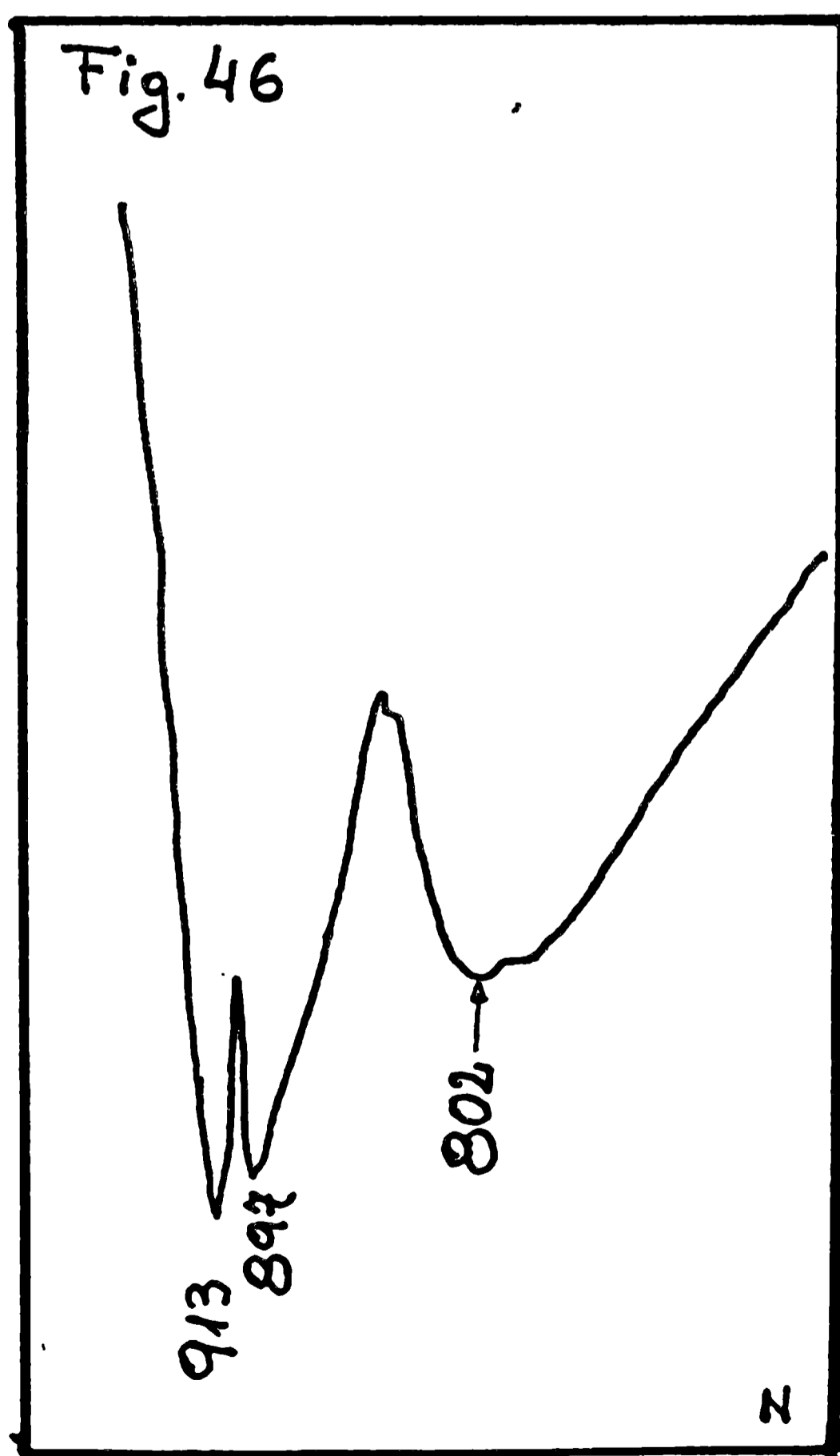
En este caso a las observadas para otros compuestos de hexaminocobalto (III)¹²⁹.

En primer lugar haremos una muy breve discusión de las bandas originadas por las vibraciones del catión hexaminocobalto (III), basándonos en las asignaciones realizadas por Fujita y col.⁶¹.

El estiramiento antisimétrico de valencia (ν_3) N-H, en el amoniaco se presenta en forma de dos picos bien definidos en 3250 y 3170 cm^{-1} , que forman parte de una banda bastante ancha. La deformación antisimétrica (ν_4) del NH_3 aparece en forma de una banda muy débil en 1604 cm^{-1} , mientras que la deformación simétrica (ν_2) se presenta en forma de una banda muy fina y nítida en 1336 cm^{-1} .

En 802 cm^{-1} , puede observarse una banda intensa y bastante ancha, debida seguramente a la torsión del NH_3 .¹²⁹

Las vibraciones en la zona del anión, que se presentan en la Fig.46, muestran dos bandas, en 913 y 897 cm^{-1} , que son sin du-



da dos de las tres componentes del modo ν_3 del ion MnO_4^- , la segunda de las cuales es bastante asimétrica y podría ocultar alguna banda más pequeña debida al modo ν_1 .

En la misma Fig. 46, pueda verse también la banda en 602 cm^{-1} , atribuida a la torsión del NH_3 .

Espectro en BrK: Cuando se emplea esta técnica, se observan las siguientes bandas:

- Dos bandas, en 3263 y 3150 cm^{-1} para el estiramiento antisimétrico N-H.
- Una banda pequeña en 1734 cm^{-1} y una muy ancha e intensa en 1610 cm^{-1} (deformación antisimétrica del NH_3).
- Dos bandas muy afinadas e intensas (1334 y 1314 cm^{-1}) en lugar de la banda única, asignada a la deformación simétrica del NH_3 .
- En la zona del anión una banda muy intensa centrada en 905 cm^{-1} y una más pequeña en 923 cm^{-1} . El modo de torsión del NH_3 se presenta en 835 cm^{-1} .

El espectro observado para el ion permanganato no puede ser discutido con mayor detalle debido que al no conocerse con certeza el grupo espacial del cristal, no pueden aplicarse las reglas de la simetría de los sitios, como se hizo habitualmente en los otros casos.

9.- El permanganato de amonio.

1) Preparación: Se emplearon dos técnicas para obtener esta sustancia. Ambas no difieren sustancialmente en su fundamento aunque sí en cuanto a las condiciones operativas. En la técnica descrita por Crespi y Moles ⁴³⁾, se mezclan soluciones de permanganato de potasio y cloruro de amonio y la solución resultante se concentra lentamente sobre un baño de agua a 80°C ; al enfriar cristaliza el permanganato de amonio.

Mejores resultados se obtuvieron empleando una técnica propuesta por Birkumshaw y Taylor ²³⁾, en la que se opera de la siguiente manera: en 40 ml de agua hirviendo se disuelven 4 g de MnO_4K y se agregan luego 11 g de ClNH_4 sólido. Se filtra en caliente, empleando una placa de poro fino. El filtrado se enfría inmediatamente sobre hielo, cristalizando rápidamente el permanganato

de amonio en forma de finas agujas. El producto crudo se recristaliza dos veces de agua, operando en la misma forma. El análisis químico de la mejor de esas preparaciones arrojó los siguientes valores:

<u>Muestra N° P/5</u>	
<u>Calculados</u>	<u>Hallados</u>
Manganeso = 40,02%	40,78%
O activo = 29,30%	28,20%
Mn/O _{act.} 1,37	1,45

En general resulta muy difícil obtener productos absolutamente puros, debido a la facilidad con que se descompone la sustancia, de todas maneras todas las muestras empleadas en este estudio tenían una pureza superior al 93%. Es irremediable una rápida descomposición superficial del producto y también resulta muy difícil eliminar en forma total, sin descomponerlo, pequeñas cantidades de agua que quedan siempre reténidas.

11) Propiedades: El permanganato de amonio cristaliza en forma de finas agujas, que recién obtenidas presentan el típico color violeta de los permanganatos, pero que ya al cabo de poco tiempo y sobre todo por acción de la luz ²⁴⁾ toman superficialmente un color negruzco con cierto brillo metálico.

Térmicamente es muy inestable, explotando por simple percusión, por lo que deben tomarse especiales cuidados al moler las muestras. Por calentamiento, se descompone con explosión a los 110 °C ^{23, 118)}. También el almacenamiento prolongado lo descompone, aún a temperatura ambiente y en la oscuridad.

Los rayos X no lo descomponen en forma apreciable, al menos en tiempos de exposición cortos. Algunas muestras sometidas durante 1 hora a la radiación K_α del cobre, fueron analizadas químicamente y por espectroscopia de IR sin que se llegaran a observar cambios.

Resulta interesante consignar que en las pastillas de BrK empleadas para obtener los espectros de IR, parece ocurrir algún proceso de descomposición provocado por la radiación, ya que cada pastilla sólo puede ser empleada para efectuar una sola corrida del espectro y luego comienza a absorber fuertemente la radiación infrarroja, de forma que ya no se puede volver a emplear.

iii) La estructura cristalina: Dado que al iniciarse este trabajo no existían en la literatura datos cristalográficos de esta sustancia, y como esos datos nos eran imprescindibles para poder interpretar luego el espectro de IR, iniciamos esta parte con los estudios cristalográficos pertinentes.

Como siempre, se estudió el diagrama de polvo, obtenido con el empleo de la radiación K_{α} del cobre filtrada con níquel. Como standard interno se empleó cloruro de sodio.

Indiciado de los picos y determinación de los parámetros de la celda unitaria

El diagrama de rayos X obtenido, se comparó con el de algunas sustancias que se suponían isotípicas con el MnO_4NH_4 . Se comprobó de inmediato la gran semejanza existente entre el diagrama de esta sustancia y los correspondientes al MnO_4K , ClO_4K y ClO_4NH_4 ; resultaba evidente entonces que el MnO_4NH_4 podía ser isotípico con todos ellos, que son ortorrómbicos y poseen la estructura de barita.

Tomando como base los diagramas de los tres compuestos antes citados y el del SO_4Ba , se indicieron por comparación las líneas más intensas y las que por su distribución no ofrecían duda alguna. De este primer indiciado quedaron fijadas, entre otras, las líneas de índices 002, 020 y 200, las que permitieron calcular de inmediato los parámetros de la celda unitaria, que resultaron ser:

$$a = 7,57 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 9,32 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c = 5,77 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

En la asignación de valores se tuvo en cuenta como antes, la convención aconsejada por la Unión Internacional de Cristalografía ⁴⁶⁾: $b > a > c$.

Una vez determinados los parámetros de la celda unitaria, y haciendo uso de la ecuación parametral para el sistema ortorrómbico se confirmaron los otros índices y se logró efectuar el indiciado de las líneas restantes. En la Tabla XIII se dan los valores de los espaciados interplanares hallados experimentalmente y los calculados; se puede ver que la concordancia es excelente. En la misma Tabla se indican asimismo las intensidades relativas de cada línea y los índices asignados a cada una.

TABLA XXII
Datos cristalográficos del MnO, NH_4

<u>h k l</u>	<u>d_{obs.}</u>	<u>d_{calc.}</u>	<u>I/I₀</u>
1 0 1	5,829	5,876	49
2 0 0	4,660	4,660	27
0 1 1	4,576	4,589	47
2 0 1	3,960	3,968	71
0 0 2	3,787	3,787	92
2 1 0	3,635	3,626	67
1 0 2	3,496	3,507	33
2 1 1	3,273	3,270	84
1 1 2	2,993	2,997	100
2 0 2	2,932	2,938	89
0 2 0	2,885	2,885	21
2 1 2	2,614	2,618	20
3 1 1	2,585	2,573	40
3 0 2	2,393	2,401	13
2 2 1	2,365	2,399	10
4 0 1	2,227	2,227	49
3 2 1	2,072	2,045	16
2 2 2	2,057	2,058	11
3 0 3	1,956	1,9584	22
4 1 2	1,877	1,8763	18
1 2 3	1,854	1,8610	22
4 2 1	1,766	1,7601	33
4 0 3	1,711	1,7117	17
1 3 2	1,686	1,6862	12

y algunas líneas débiles más.

Determinación de la densidad y del contenido de la celda unidad.

La densidad se determinó por piconometría en benceno, ya que el MnO_4NH_4 es insoluble en ese solvente. La densidad a 20°C resultó ser de $2,231 \text{ g/cm}^3$. Con este dato y con el volumen de la celda unitaria ($407,03 \text{ \AA}^3$), calculado a partir de los parámetros, se determinó de inmediato que existen cuatro fórmulas de MnO_4NH_4 por celda unidad. La densidad calculada a partir de los datos cristalográficos ($2,234 \text{ g/cm}^3$) está también en excelente acuerdo con la determinada experimentalmente.

Determinación del grupo espacial: Dado que hay una perfecta coincidencia entre todos los diagramas comparados, resulta evidente que el MnO_4NH_4 debe tener el mismo grupo espacial que el SO_4Ba , o sea D_{2h}^{16} .

De todas maneras para asegurar completamente este punto se verificó, con las Tablas Internacionales de Cristalografía ⁸⁸⁾, si las extinciones sistemáticas que ofrecía el diagrama del MnO_4NH_4 corresponden a ese grupo espacial. Las condiciones de extinción para el mismo son las siguientes:

$$\begin{aligned} h \ k \ l &= \text{ninguna} \\ 0 \ k \ l \ \& \ k+l = 2n \\ h \ 0 \ l &= \text{ninguna} \\ h \ k \ 0 \ ; \ h &= 2n \\ h \ 0 \ 0 \ ; \ (h &= 2n) \end{aligned}$$

Puede verificarse de inmediato que todas estas condiciones son cumplidas por las líneas del diagrama obtenido, por lo que puede concluirse que el grupo espacial es efectivamente D_{2h}^{16} (Pnma, N° 62).

Es de hacer notar que en un trabajo aparecido con posterioridad a la realización de este estudio cristalográfico, y en el que se estudiaron las estructuras cristalinas de varios permanganatos empleando los métodos de Weissenberg y de precesión ¹²⁶⁾ y usando plata como standard interno, quedaron confirmados todos nuestros resultados, como se puede apreciar seguidamente:

	Müller y Krebs ¹²⁶⁾	Este trabajo
Grupo espacial	D_{2h}^{16}	D_{2h}^{16}
densidad piconométrica	$2,22 \text{ g/cm}^3$	$2,231 \text{ g/cm}^3$
densidad calculada	$2,225 \text{ "}$	$2,234 \text{ "}$

a	$7,58 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$7,57 \pm 0,01 \text{ \AA}$
b	$9,33 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$9,32 \pm 0,01 \text{ \AA}$
c	$5,78 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$5,77 \pm 0,01 \text{ \AA}$
Z	4	4

iv) Espectro de IR: El espectro se reproduce en la Fig. 47.

De acuerdo con el grupo espacial, tanto los iones permanganato como amonio deben estar ocupando en el cristal sitios de simetría C_{2v} .

Como era esperable, el modo ν_3 del ion permanganato aparece totalmente desdoblado en sus componentes (923, 911 (inflexión) y 896 cm^{-1}) y también se puede observar la activación del modo ν_1 , que aparece en forma de una pequeña banda en 841 cm^{-1} .

Por el contrario, para el ión amonio sólo es posible observar dos bandas muy intensas sin desdoblamientos. La primera, muy ancha y centrada en 3148 cm^{-1} corresponde al modo ν_3 , mientras que la segunda, mejor definida y que aparece en 1390 cm^{-1} corresponde al modo ν_4 .

Dado que el permanganato de amonio es isotípico con el MnO_4K , y como ni ν_3 ni ν_4 aparecen desdoblados y además no aparece ninguna banda adicional en la zona $1900-1700 \text{ cm}^{-1}$ podemos suponer, de acuerdo con una hipótesis formulada por Waddington¹⁸⁴⁾, que el ión amonio puede rotar libremente en este cristal, de manera que ninguna de las dos bandas triplemente degeneradas resulta desdoblada.

De cualquier manera, llama de inmediato la atención el valor sumamente bajo del modo ν_3 del ión amonio (3143 cm^{-1}) cuando se lo compara con el valor que presenta el mismo modo en otros compuestos isotípicos con el permanganato de amonio y en los que se admite también que el ion amonio rota libremente (perclorato = 3290 cm^{-1} ; tetrafluoroborato = 3332 cm^{-1})^{107,184)}.

Paradójicamente, el valor encontrado para el ν_3 del amonio en el MnO_4NH_4 es prácticamente igual al que presenta ese ión en algunos compuestos en que no rota libremente (cianato = 3.140 , difluoruro = 3.140 , tiocianato = 3.160 , nitrito = 3.150)^{107,184)}.

Teniendo en cuenta que este tipo de comparaciones deben ser tomadas con mucho cuidado, dado que las mismas se están haciendo

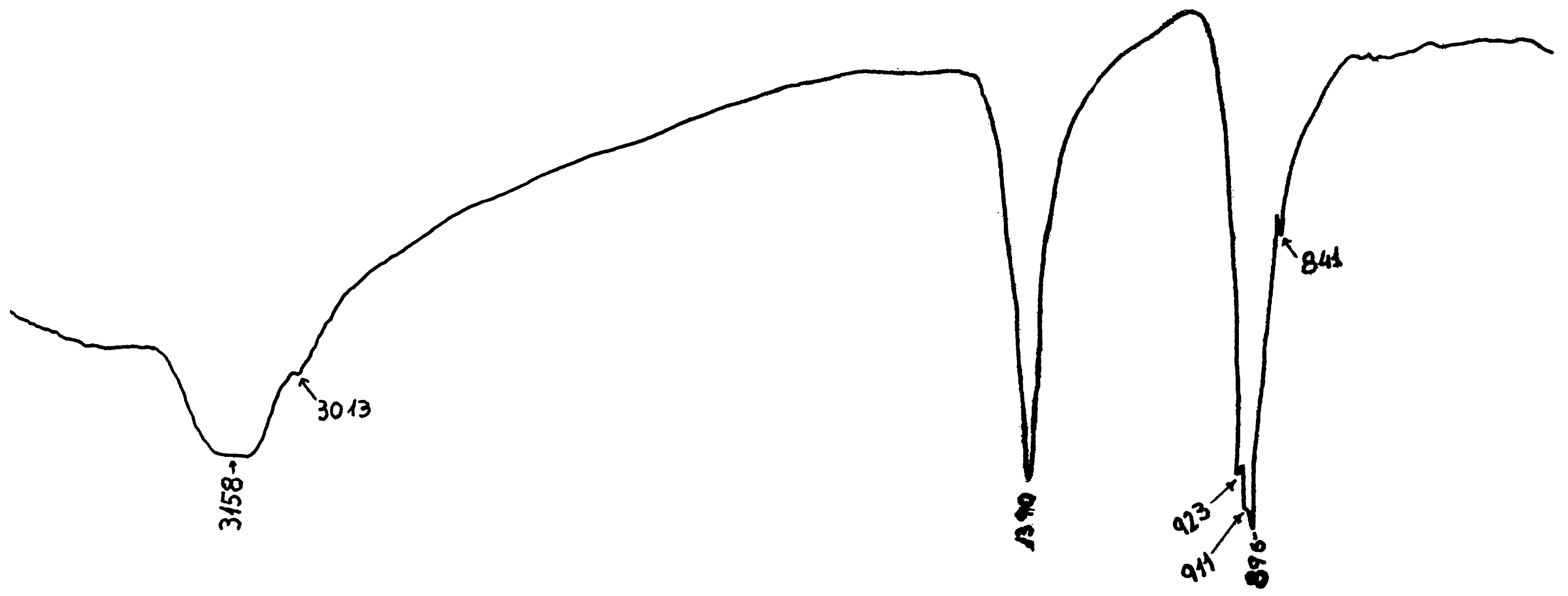
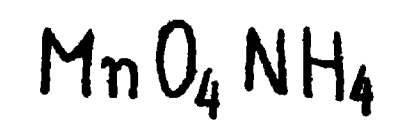
con compuestos estructuralmente diferentes, el valor tan bajo de ν_3 puede ser atribuido de cualquier manera, a cierta interacción entre los iones amonio y permanganato.

Un hecho muy interesante y sugestivo viene a corroborar esta suposición, y es la aparición de una banda en 3013 cm^{-1} , muy débil pero bien definida, que no pudo ser observada ni en el perclorato ni en el tetrafluoroborato de amonio. Esta banda podría ser debida a la suma de los modos ν_2 y ν_4 del ión amonio, combinación que según Waddington¹⁸⁴⁾ sólo puede adquirir suficiente intensidad cuando existe una disminución de simetría en el entorno del ión amonio. En ese caso la combinación $\nu_2 + \nu_4$ puede interaccionar por resonancia de Fermi⁴¹⁾ con una de las componentes de ν_3 .

v) Estudio del espectro de IR de una solución sólida diluida de MnO_4NH_4 en SO_4Ba .

Para ver si era posible lograr alguna información adicional, sobre todo en cuanto a las componentes de las bandas triplemente degeneradas del ión amonio, se prepararon una serie de soluciones sólidas diluidas de permanganato de amonio en sulfato de bario, aprovechando el isotipismo existente entre ambos. Estas soluciones se prepararon siguiendo las clásicas técnicas de Grimm y col.⁶⁸⁾, precipitando sulfato de bario en soluciones de permanganato de amonio. Variando las concentraciones de esas soluciones de permanganato y las del sulfato de potasio empleado como reactivo precipitante puede lograrse variar la composición de la solución sólida. Las muestras más adecuadas para los estudios de IR resultaron ser aquéllas que contenían entre 4 y 10% de MnO_4NH_4 . Estas soluciones sólidas demostraron ser excepcionalmente estables, ya que aún someténdolas a calentamientos prolongados a temperaturas de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ sus espectros de IR permanecían inalterados. Al respecto conviene recordar que el permanganato de amonio puro se descompone, como ya se dijo antes, a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. También las pastillas de BrK con las soluciones sólidas son perfectamente estables a diferencia de lo observado con la sustancia pura: aún al cabo de varios meses y después de muchas exposiciones al haz luminoso de la fuente de IR, los espectros obtenidos fueron perfectamente reproducibles.

Fig. 47



BrK

Los espectros de IR de estas soluciones sólidas, mostraron depender esencialmente de efectos dinámicos (simetría de correlación) antes que de efectos puramente estáticos (simetría de los sitios ocupados).

Estos espectros presentan varios aspectos de interés:

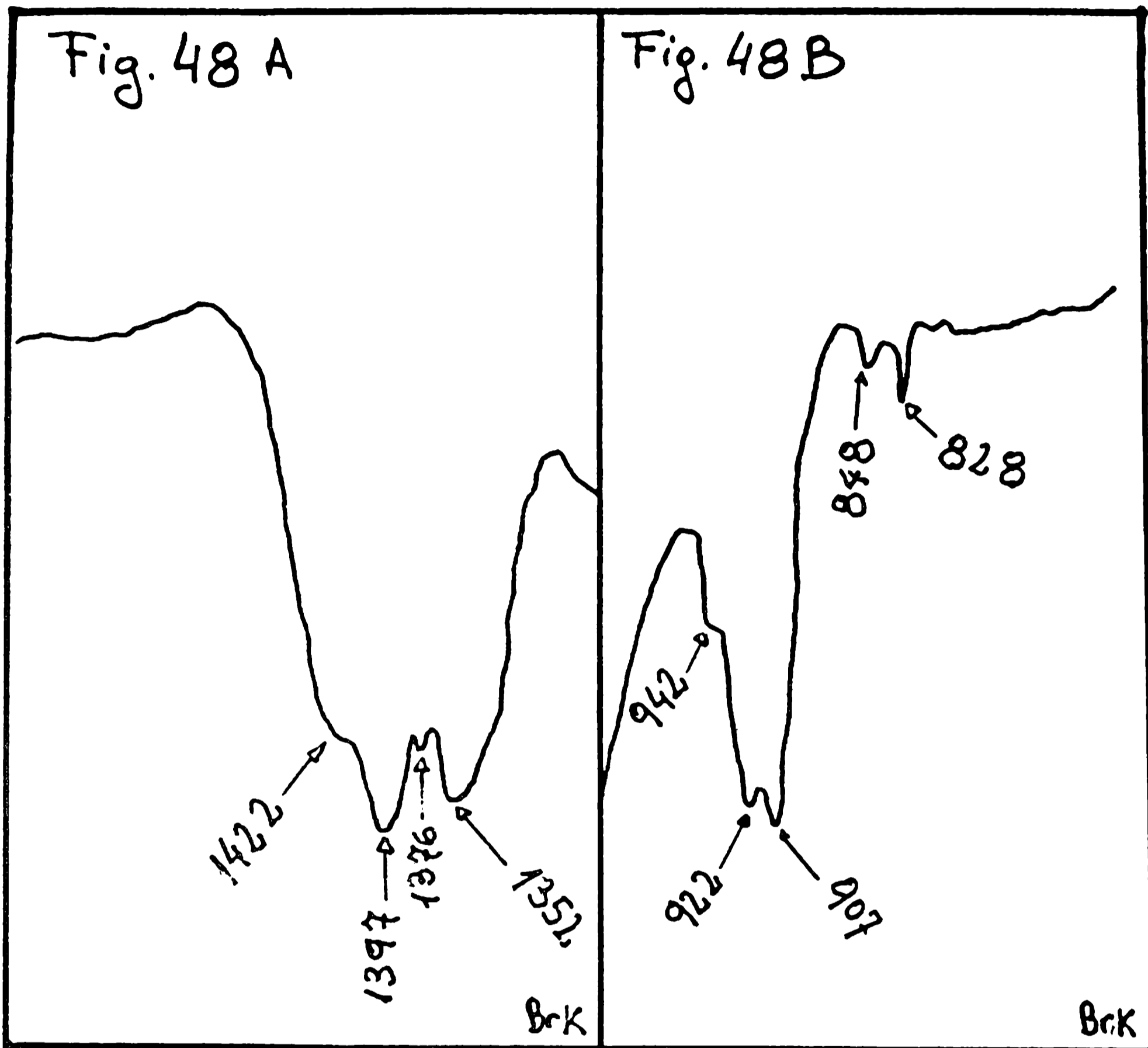
a) En la zona correspondiente al modo ν_3 del amonio no pudo hacerse ninguna observación debido a que en dicha zona aparecían siempre dos bandas muy intensas (3412 y 3342 cm^{-1}) debidas seguramente a la presencia de agua retenida durante la precipitación del sulfato de bario, ya que como es sabido los precipitados de esta sal retienen fuertemente el agua, la que puede ser eliminada únicamente por calcinación a $900-1000^\circ\text{C}$ ¹⁴³).

También en la zona comprendida entre 1535 y 1635 cm^{-1} aparecían las bandas debidas al modo ν_2 del agua.

El agua tampoco pudo ser eliminada por tratamientos prolongados en una pistola secadora de alto vacío ni por tratamientos exhaustivos con 2-2 dimetoxipropano, con lo que queda descartada la posibilidad de que se tratara de agua adsorbida superficialmente. Para confirmar aún mejor el origen de esas bandas de agua, se realizó la precipitación de una muestra de sulfato de bario en las mismas condiciones que las empleadas para obtener las soluciones sólidas, y el espectro de IR de ese SO_4Ba presentaba bandas en la misma zona. Al calcinar ese precipitado durante una hora a 1000°C , las bandas de agua desaparecían totalmente.

b) En la zona del modo ν_4 del ión amonio se pudo comprobar un fuerte ensanchamiento de la banda y un aumento notable en el número de las mismas (Fig. 48 A). De acuerdo a las reglas de la simetría de correlación son esperables cinco bandas en esa zona ($2 B_{1u}, 2 B_{3u}, B_{2u}$) ¹⁶⁹), mientras que en nuestro caso sólo pueden observarse cuatro (1422 (inflexión), 1397 , 1376 y 1352 cm^{-1}). Para tratarse de bandas debidas a acoplamientos interiónicos en la celda unidad, las diferencias de frecuencias son demasiado grandes, de manera que puede descartarse ese efecto.

c) En la zona del modo ν_3 del ión permanganato (Fig. 48 B) se puede observar un notable corrimiento en los valores de las frecuencias de las tres componentes, las que resultan asimismo, mucho mejor definidas que en la sustancia pura. En la zona de ν_1 aparecen dos bandas (848 y 828 cm^{-1}), lo que está de acuerdo



con lo esperado por la simetría de correlación que predice dos bandas en esta zona : B_{1u} y B_{3u} (169).

Recientemente fueron estudiados también los espectros de IR del TcO_4NH_4 (124) y del ReO_4NH_4 (121, 178), los que lamentablemente no son comparables con el del MnO_4NH_4 por cuanto poseen una estructura cristalina diferente.

10.- El manganato (V) de sodio.

Como ya se dijo más adelante, el $\text{MnO}_4\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ fue el primer compuesto puro de manganeso (V) que pudo ser preparado e identificado como tal ¹⁰²⁾. Con posterioridad, Scholder y col. ¹⁵⁰⁾ pusieron a punto nuevas técnicas para preparar éste y otros compuestos relacionados, llegando no sólo a obtener el dodecahidrato de Lux, sino también los compuestos $\text{MnO}_4\text{Na}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MnO}_4\text{Na}_3 \cdot \text{NaOH}$. Nótese que este último compuesto puede ser escrito como $\text{MnO}_4\text{Na}_4\text{OH}$ y de esta forma tendría una gran analogía con el $\text{MnO}_4\text{Sr}_2\text{OH}$, que fuera descrito más adelante.

En fecha más reciente pudieron obtenerse los manganatos (V) de litio, potasio, rubidio y cesio ¹⁴⁸⁾.

Preparación del $\text{MnO}_4\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵⁰⁾:

En 50 ml de una solución al 50% de NaOH se echaron 2 g de MnO_4K y se calentó a ebullición en un balón provisto de un refrigerante vertical para calentar a reflujo. Una vez que se obtuvo una solución perfectamente verde de manganato (VI), se enfrió el balón sobre hielo. Se agregaron, lentamente y agitando 0,36g de formiato de sodio; terminado el agregado se prosiguió agitando 10 minutos más, manteniendo siempre el recipiente sobre el baño de hielo:



El $\text{MnO}_4\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ precipita en forma de hermosos cristales azules que se filtran sobre una placa G3 y se lavan con etanol (a -10°C) hasta que el líquido de lavado se colorea de rosado, en ese momento se interrumpe el lavado y se guardan los cristales en un desecador vacío sobre KOH, colocado en una heladera.

El manganato (V) de sodio es muy inestable y se descompone rápidamente a temperatura ambiente y sobre todo por la humedad, desproporcionándose en MnO_4^{2-} y MnO_2 .

11) Estructura cristalina:

Lux y col. ¹⁰³⁾ pudieron establecer que la formulación correcta de la sustancia es en realidad $\text{MnO}_4\text{Na}_3 \cdot 0,25\text{NaOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y que la

misma es isotípica con los compuestos similares de arsénico, fósforo y vanadio. El grupo espacial no está determinado con seguridad aunque el más probable parece ser D_{3d}^5 .

111) Espectro de IR:

Debido a la gran inestabilidad del compuesto fue muy difícil obtener su espectro de IR: cuando se empleó la técnica de pastillas de KBr aparecía casi siempre una banda en la zona característica de los manganatos (VI), lo que indica una rápida desproporcionación del manganato (V), y una pequeña banda en en aprox. 770 cm^{-1} . Resultados algo mejores se obtuvieron empleando la técnica de suspensiones en Nujol. Para ello se usó Nujol previamente enfriado y el espectro se corrió en la forma habitual. También en este caso se observaron rápidos cambios en la forma y posición de las bandas, aunque en principio se pudo observar una muy intensa y bien nítida en 768 cm^{-1} que seguramente corresponde al modo ν_3 . Esto está en concordancia con observaciones realizadas por Rocchiccioli ¹⁴⁵⁾ quien estudió también el espectro de esta sustancia, encontrando una banda en 770 cm^{-1} que asignó a ν_3 .

Dada la poca estabilidad del $MnO_4Na_3 \cdot 12H_2O$ pensamos en aprovecharnos de una reacción descrita por Scholder y col. ¹⁵⁰⁾ en la que se obtiene el manganato (V) de sodio combinado con un gran exceso de $NaOH$, lo que contribuiría, según supusimos, a dar una mayor estabilidad al manganato (V) una vez que este se hubiera formado. La reacción consiste sencillamente en fundir en un crisol de alúmina una cierta cantidad de $NaOH$ y luego agregar una pequeña cantidad de permanganato de potasio (relación $NaOH/Mn = 10$) y por último calentar la mezcla durante 10 o 15 minutos; se observa la producción de espuma y un fuerte desprendimiento gaseoso quedando finalmente una solución azul intensa, que solidifica rápidamente al enfriar, dando un sólido homogéneo del mismo color. En estas condiciones todo el manganeso queda como manganoso (V).

El espectro de IR realizado en una pastilla de KBr , con el producto de esta reacción mostró nítidamente una banda muy intensa, y estable aún al cabo de varias horas, centrada en 770 cm^{-1} , con dos pequeñas inflexiones en 779 y 761 cm^{-1} .

Es de hacer notar que para el caso del MnO_4Li_3 , cuyo espectro de IR fue publicado recientemente por Guerochais y col.⁷¹⁾, la banda debida al modo ν_3 se encuentra en aprox. 750 cm^{-1} y en su forma general la banda muestra una gran semejanza con la obtenida para el compuesto de sodio.

Relacionadas al último método descrito para obtener el manganato (V) de sodio, son dignas de mención algunas reacciones en medio fundido realizadas recientemente¹⁸⁾:

Cuando en un eutéctico de nitratos de sodio y potasio, a 260°C , se agrega permanganato de potasio puede verse que el mismo se descompone rápidamente, dando MnO_2 como producto final y liberando oxígeno; sin embargo el manganato (VI) que se forma como producto intermedio es estable durante algunos minutos. Si se agrega una pequeña cantidad de algún peróxido el manganato (VI) se estabiliza y si se agrega NaOH al medio, puede verse un rápido cambio en la coloración del sistema, que pasa de verde a azul, lo que indica la formación y estabilización del manganato (V).

11.- Observaciones sobre los manganatos (V) y (VI) de calcio y de plomo.

Sobre los manganatos (VI) de calcio y de plomo sólo existen algunas referencias muy vagas en la literatura más antigua. Según algunos autores (ver Ref.136; Tomo IX, pág.598), cuando a una solución de un manganato (VI) alcalino se le agrega una sal de calcio no se puede obtener el manganato correspondiente, sino que sólo se recoge una mezcla de MnO_2 y Ca(OH)_2 . Repitiendo estas experiencias pudimos constatar que efectivamente no es posible obtener el manganato (VI) de calcio, aunque tampoco pudimos observar la precipitación de la mezcla de MnO_2 y Ca(OH)_2 , siendo el único fenómeno observable un marcado oscurecimiento en el color de la solución. De forma que puede asegurarse que el MnO_4Ca , si es que existe, no puede evidentemente ser obtenido por esta vía. Recientes estudios sobre la reacción en fase sólida entre MnO_2 (o Mn_2O_3) y OCa demostraron que tampoco en esas condiciones se forma MnO_4Ca .

En estas reacciones sólo pueden llegar a formarse los compuestos MnO_4Ca_2 , $\text{Mn}_3\text{O}_7\text{Ca}$ y MnO_3Ca ^{28,45,177} y en fecha más reciente pudo constatarse la formación del $\text{Mn}_3\text{O}_{10}\text{Ca}$ ²⁹.

Por otra parte se ha afirmado (ver Ref. 109, Tomo XII, pág. 289) que cuando sobre una solución de un manganato (VI) alcalino se vierte otra de acetato de plomo se produce un precipitado de color castaño, de propiedades fuertemente oxidantes que correspondería a un compuesto de fórmula $\text{MnO}_4\text{Pb} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Repetiendo esta reacción se obtuvo un precipitado del color indicado, pero cuyo análisis químico no correspondía a un manganato (VI); por otro lado, en los espectros de IR de ese producto no aparecía ninguna banda en la zona $2000-600 \text{ cm}^{-1}$ lo que descarta definitivamente la existencia de un manganato en el mismo. El diagrama de rayos X, mostró en forma bien nítida las líneas características del PbO_2 y una serie de líneas muy débiles atribuibles al MnO_2 , por lo que prácticamente no queda ninguna duda de que se trataba de una mezcla de esos dos compuestos; el mismo fenómeno fue observado recientemente por otros autores ⁵⁷ al intentar preparar el permanganato de plomo por reacción entre permanganato de potasio y fluorosilicato de plomo.

También hemos realizado una serie de experiencias para ver si era posible la obtención de los manganatos (V) o (VI) de plomo por vía térmica.

Para ello ensayamos una reacción similar a la que se puede emplear para obtener el $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}_3$, es decir la reacción al aire entre $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ y MnO_2 . En todos los casos se obtuvieron productos de color negro, que se disolvían con dificultad en los ácidos minerales y no daban en ellos el color rosado característico del permanganato que se observa siempre en las desproporcionaciones de los manganatos (V) y (VI). Estos productos tampoco daban las bandas de absorción en el IR, que se esperaban de esos manganatos.

También al intentar la reacción entre PbO_2 y MnO_2 a 900°C , y al aire, se obtuvieron idénticos resultados negativos.

Capítulo IV

Ferratos

Entre los estados de oxidación elevados de los elementos de transición, el hierro (VI) que se presenta en el ión tetraédrico FeO_4^{2-} , es uno de los más interesantes.

A partir de la correspondiente sal de potasio, se han podido preparar diversos ferratos (VI) de cationes mono y bivalentes, (ver Ref.17 y citas allí mencionadas y Ref.101).

El ferrato (VI) de potasio puede ser obtenido de diferentes maneras ¹⁷⁾, aunque en este trabajo lo hemos preparado exclusivamente por el proceso descrito en el Inorganic Syntheses ^{87,176)}.

Preparación del ferrato (VI) de potasio:

En 75 ml de agua se disuelven 30 g de NaOH. La solución se enfría y se hace burbujear cloro en ella, mientras se la agita continuamente, manteniendo constantemente la temperatura por debajo de 20 °C, mediante un baño de hielo.

La cloración se continúa hasta que el peso de la solución haya aumentado en unos 20 g (lo que demora aprox. 1 hora).

Seguidamente se agregan 70 g más de NaOH sólido, pudiéndose aumentar la temperatura del sistema hasta 25-30°C para ayudar a la disolución del hidróxido. Concluida la misma, se vuelve a enfriar a 20 °C y el ClNa que precipita se filtra por medio de una placa de poro grueso.

Se agregan, en pequeñas porciones y durante un lapso de 45-60 minutos, 25 g de $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pulverizado. Se agita continuamente durante esta adición y se mantiene la temperatura entre 25 y 30 °C, con lo que se produce la reacción:



Terminado el agregado de la sal férrica, la solución que se habrá coloreado de violeta intenso, se satura con NaOH sólido cuidando que la temperatura no sobrepase los 30 °C. La mezcla se filtra por una placa de poro grueso. El filtrado, que contiene el ferrato (VI) de sodio que es muy soluble, se recoge en un vaso enfriado con hielo. A esa solución se le agregan 100 ml de solución saturada y fría de KOH, con lo que precipita

el ferrato (VI) de potasio.

El precipitado se separa por filtración y la solución se desecha. El FeO_4K_2 se lava varias veces con KOH 3 N; todas las aguas de lavado se recogen en un mismo vaso y el precipitado que queda sobre el filtro se desecha. El ferrato de potasio, que es soluble en KOH 3N se vuelve a precipitar por agregado de otros 50 ml de solución saturada y fría de KOH .

Para obtener un producto más puro el precipitado puede redisolverse y reprecipitarse una segunda vez.

Lavado y secado del FeO_4K_2 :

Esta es una de las etapas más delicadas e importantes de la operación. La técnica aconsejada por Thompson y col.¹⁷⁶⁾ consiste en lavar el producto primeramente con benceno, luego varias veces con etanol de 95% y por último con éter etílico.

Nuestras experiencias demostraron, sin embargo, que aún empleando etanol muy puro y benceno bidestilado, es irremediable una pequeña descomposición del ferrato.

Los mejores resultados se lograron empleando el proceso propuesto por Ockerman y Schreyer¹³¹⁾, quienes aconsejan efectuar varios lavados con metanol absoluto y frío (a -5°C). La muestra debe permanecer en contacto con el metanol durante 20-30 minutos y en general conviene realizar tres o cuatro lavados.

Proceso de purificación empleado en este trabajo:

En definitiva, el ferrato (VI) de potasio fue redisolto dos veces en KOH 3N, reprecipitado con solución saturada de KOH , luego se lo trató tres veces con 50 ml de metanol absoluto enfriado a -5°C , dejándolo en contacto con el solvente durante 20 minutos cada vez. El metanol se separó por centrifugación y por último los cristales fueron lavados ^{con} 40 ml de éter etílico a -5°C . El producto así lavado se terminó de secar en un desecador de vacío sobre KOH .

Empleando este proceso de purificación lograron obtenerse muestras cuya pureza estaba siempre comprendida entre 98 y 99,5 %.

Análisis de las muestras:

Numerosos son los métodos que han sido descriptos para valorar el FeO_4K_2 , y todos ellos se basan en su fuerte poder oxidante.

De todos los métodos ensayados, el que dio mejores resultados fue el basado en la oxidación de una solución de arsenito. Se trabaja con un exceso de este último y se lo valora por retorno con bromato de potasio ¹⁵⁷⁾.

Interesa presentar en detalle el método de trabajo, ya que se trata de una técnica que no figura en los textos usuales de Química Analítica.

a) Soluciones necesarias:

1) arsenito de sodio: Se pesan 9,27 g de As_2O_3 y se los disuelve en 200 ml de NaOH 1 N y la solución resultante se vierte en 240 ml de solución saturada de NaOH .

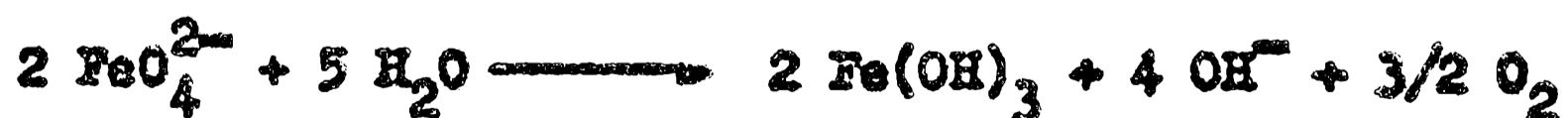
Para valorar esta solución, se toma una alícuota de 10 ml y se echa en un vaso que contiene 225 ml de agua y 65 ml de ClH concentrado. Se calienta a $70-80^\circ\text{C}$; se agregan 2 gotas de naranja de metilo y se titula con solución de bromato de potasio.

ii) bromato de potasio: Se emplea una solución 0,1000N preparada por pesada directa de la droga p.a. perfectamente seca.

b) Valoración del ferrato de potasio: Se pesan 0,1000 g de FeO_4K_2 y se los echa en un Erlenmeyer de 500 ml que contenga 10 ml de solución de arsenito (valorada siempre antes de usarla). Se agregan 225 ml de agua y 65 ml de HCl concentrado y se calienta a $70-80^\circ\text{C}$. Se agregan 2 gotas de naranja de metilo y se valora con bromato de potasio. Cerca del punto final se agrega otra gota de indicador. El punto final está dado por un brusco y nítido cambio del amarillo-oro al amarillo verdoso.

Propiedades del ferrato de potasio:

El FeO_4K_2 se presenta en forma de pequeños cristales de color violeta oscuro, muy solubles en álcalis diluidos, en los que da soluciones de color violeta intenso. En solución acuosa se descompone rápidamente:



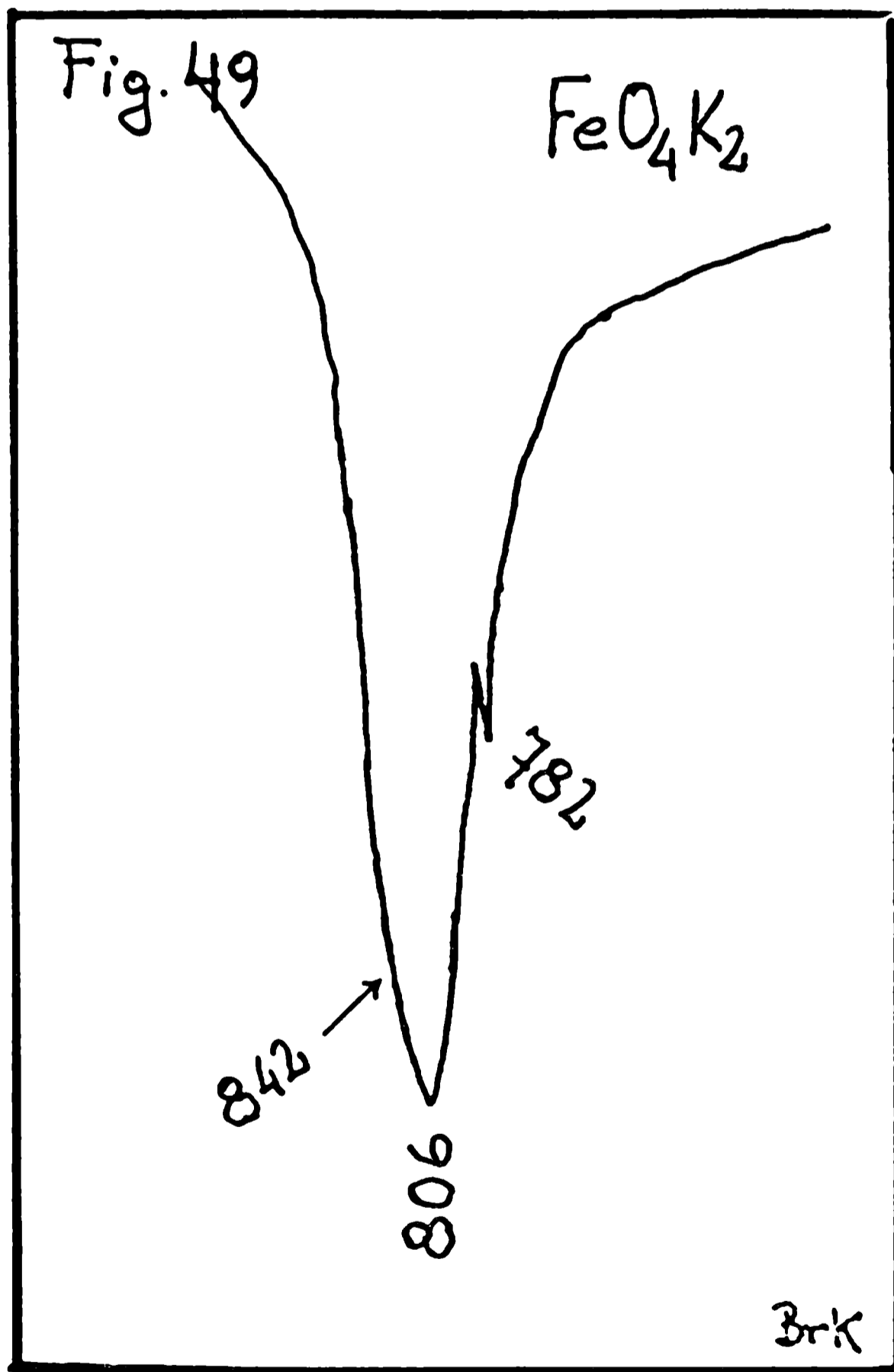
Térmicamente es bastante inestable y ya alrededor de los 200°C comienza a perder oxígeno ^{17,155)}. Los estudios de sus propiedades magnéticas ⁸⁶⁾ demostraron que el ión FeO_4^{2-} tiene, como se esperaba, dos electrones desapareados.

Estructura cristalina:

Según Krebs ⁹⁵⁾ el ferrato de potasio es isotípico con el cromato y el sulfato de potasio, por lo que su grupo espacial es D_{2h}^{16} y la celda unitaria contiene cuatro fórmulas de FeO_4K_2 .

Espectro de IR:

De acuerdo con el grupo espacial, se espera (ver Tabla V) un desdoblamiento total del modo ν_3 y la activación del modo ν_1 ya que los iones ferrato ocupan en el cristal sitios de simetría C_s . El espectro se reproduce en la Fig. 49 y en el mismo puede



varse, en coincidencia con lo observado para otras especies isotópicas, una banda centrada en 806 cm^{-1} y una pequeña inflexión en 824 cm^{-1} , que corresponden a dos de las tres componentes esperadas para ν_3 , y una banda más fina en 782 cm^{-1} que sin duda corresponde al modo ν_1 . Estos tres valores están en excelente concordancia con los encontrados por Tarte y Nizet¹⁷⁵⁾ para el mismo compuesto ($825, 809$ y 782 cm^{-1}).

Además, respecto a este mismo espectro es de hacer notar que en un muy completo trabajo sobre ferratos publicado recientemente por Bécarud¹⁷⁾, la asignación de bandas para el FeO_4K_2 es incorrecta, ya que se asignan las tres bandas observadas, al modo ν_3 , ignorando no sólo los habituales criterios de intensidades, sino también las comparaciones con sustancias estructuralmente relacionadas.

Observaciones sobre los espectros de IR y las estructuras cristalinas de los ferratos de estroncio y de bario

Según Scholder y col.¹⁵⁵⁾ el FeO_4Ba y el FeO_4Sr tienen estructura de barita. Esta observación está confirmada por los trabajos de Krebs⁹⁵⁾ y Jellinek⁹⁰⁾ con el ferrato de bario.

Por lo tanto el grupo espacial de ambos compuestos debe ser D_{2h}^{16} y la celda unitaria debe contener cuatro fórmulas.

El espectro de IR del FeO_4Ba fue estudiado por Tarte y Nizet¹⁷⁵⁾, y resulta ser bastante similar al del MnO_4Ba que es también isotópico con él, aunque las bandas aparecen mejor resueltas en el caso del ferrato. El modo ν_3 está claramente desdoblado en sus tres componentes ($870, 818$ y 783 cm^{-1}) y la banda correspondiente al modo ν_1 , que aparece parcialmente cubierta por una de las tres componentes de ν_3 , está ubicada en aproximadamente 790 cm^{-1} . En cuanto al espectro de IR del FeO_4Sr , el mismo fue publicado recientemente en el ya citado trabajo de Bécarud¹⁷⁾. En este caso, el espectro aparece mucho menos resuelto que en el del FeO_4Ba y presenta una única y muy ancha banda centrada en 800 cm^{-1} con dos inflexiones bastante pronunciadas a ambos lados.

TERCERA PARTE

Conclusiones generales

Capítulo I

Discusión de las relaciones que pueden establecerse entre los espectros de IR y la estructura cristalina de los compuestos estudiados.

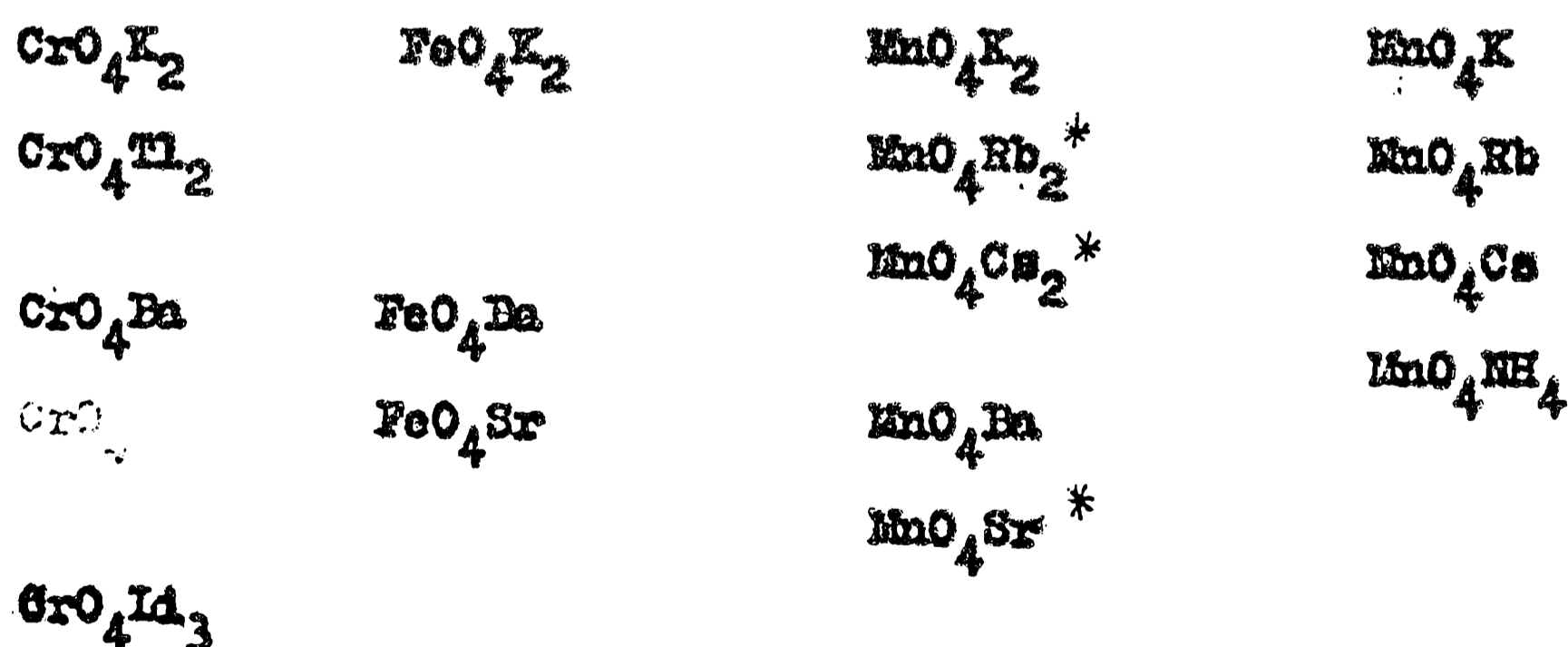
a) Introducción:

Con los datos obtenidos, resultaba de interés verificar hasta qué punto se cumplen las predicciones que sobre los espectros de IR pueden hacerse, basándose exclusivamente en el conocimiento de los sitios de simetría ocupados por los aniones y observar también hasta qué punto la estructura cristalina influye sobre la forma general de los espectros.

Conviene clasificar los compuestos estudiados en varios grupos, con el objeto de ordenar esta discusión.

Grupo I

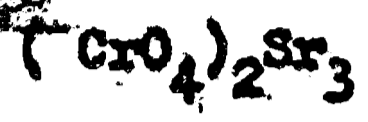
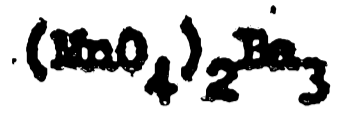
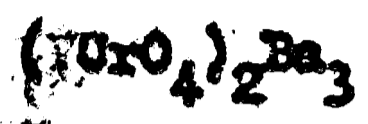
Compuestos con estructura de barita, grupo espacial D_{2h}^{16} , con $Z = 4$. Sitios de simetría ocupados por los aniones: C_s .



* No hay datos cristalográficos completos, pero probablemente su estructura sea la de barita como quedó dicho en la II Parte, secciones 3 y 5.-

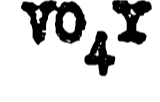
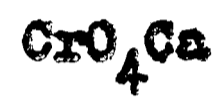
Grupo II

Compuestos con estructura de $(PO_4)_2Ba_3$, grupo espacial D_{3d}^5 y $Z=1$.
Sitios de simetría ocupados por los aniones: C_{3v}



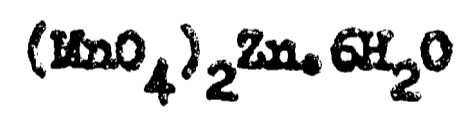
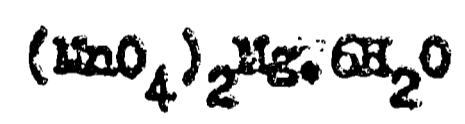
Grupo III

Compuestos con estructura de zircón $(SiO_4)Zr$, grupo espacial D_{4h}^{19} y $Z=4$. Sitios de simetría ocupados por los aniones: D_{2d}



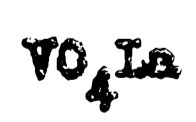
Grupo IV

Compuestos con estructura de $(ClO_4)_2Mg \cdot 6H_2O$, Grupo espacial C_{2v}^7 y $Z=2$. Sitios de simetría ocupados por los aniones: C_1 .



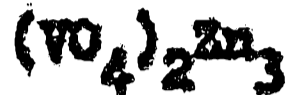
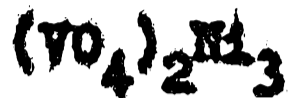
Grupo V

Compuestos monoclinicos con grupo espacial C_{2h}^5 y $Z=4$. Sitios de simetría ocupados por los aniones: C_1 .

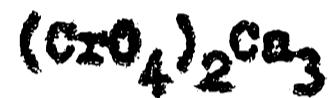
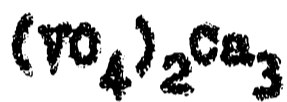


Grupo VI

Compuestos con la estructura del ortovanadato de magnesio, grupo espacial D_{2h}^{18} y $Z=4$. Sitios de simetría ocupados por los aniones: C_2 o C_{2v}

Grupo VII

Compuestos con la estructura del ortovanadato de calcio, grupo espacial C_{2h}^6 y $Z=4$. Sitios de simetría ocupados por los aniones: C_2

Grupo VIII

Estructuras varias.

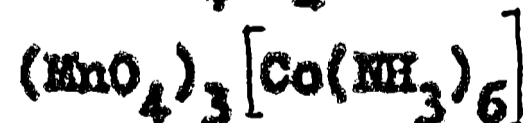
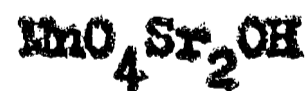
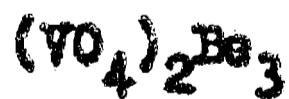
a) Estructuras cristalinas conocidas:

$CrO_4Mg \cdot 7H_2O$, grupo espacial D_2^4 y $Z=4$. Sitios de simetría ocupados por los aniones: C_1 .

$(MnO_4)_2Ba$, grupo espacial D_{2h}^{24} y $Z=8$. Sitios de simetría ocupados por los aniones: C_2 .

$(MnO_4)_2Sr \cdot 3H_2O$, grupo espacial T^4 y $Z=4$. Sitios de simetría ocupados por los aniones: C_3 .

b) Estructuras cristalinas desconocidas o inciertas:



En líneas generales puede afirmarse que la simetría de los sitios ocupados por los aniones resulta ser el factor preponderante en la forma general y en el número de bandas observadas en los espectros de IR, y sólo en muy pocos casos aparecen en los mismos perturbaciones adicionales que deben ser atribuidas a efectos dinámicos.

Por otra parte, en casi todos los casos, a estructuras cristali-
nas iguales corresponden espectros de IR muy similares, hecho que
fue observado ya por varios autores (84, 169, 173, 174) y que sir-
ve asimismo de poderoso complemento a investigaciones cristalo-
gráficas y estructurales (ver Ref. 174 y referencias que allí
figuran)

b) Discusión: Para los compuestos del Grupo I, con cationes
monovalentes, generalmente no se alcanza a ver el desdoblamien-
to de ν_3 en forma completa; para la mayoría de esos compuestos
sólo aparece una banda central muy intensa y una pequeña infle-
xión hacia la zona de frecuencias más altas. Esto se debe segu-
ramente al bajo poder polarizante de los cationes, que no alcan-
zan a producir desdoblamientos marcados, como fuera observado
también para los sulfatos y percloratos isotípicos (84);

En unos pocos casos pudieron verse las tres componentes (en ge-
neral, una banda central intensa y dos inflexiones): CrO_4K_2 ,

MnO_4K , MnO_4Rb , MnO_4Cs y MnO_4NH_4 *

En cambio la banda debida al modo ν_1 , originariamente prohibida
en el IR, se alcanza a ver muy bien en todos los casos, a excep-
ción del CrO_4Li_3 en el que seguramente está tapada por la muy
ancha banda central.

Un panorama diferente ofrecen los compuestos de este grupo que
poseen cationes bivalentes; en este caso la banda debida a ν_3
aparece mucho mejor desdoblada ya que aparecen las tres compo-
nentes muy bien definidas y generalmente intensas (CrO_4Ba ,
 FeO_4Ba , MnO_4Sr) o bien dos bandas intensas y una inflexión
(MnO_4Ba). También la banda debida al modo ν_1 aparece en forma
nítida en todos los casos, a excepción del FeO_4Ba en que apare-
ce como inflexión, ya que casi se superpone con una de las tres
componentes de (175)

Grupo II: La característica más llamativa de los espectros de
los compuestos que forman este grupo es la sistemática ausencia
de la banda debida a ν_1 , que debería ser activa en todos los
casos. Este hecho se atribuye en general, a una muy baja inten-
sidad de esa banda o a que la distorsión producida sobre la
simetría del tetraedro no resulte todavía suficiente, como para
que ese modo gane intensidad suficiente.

Algo similar fue observado para el ión ortocarseniato ¹⁶³⁾ y esa ausencia de ν_1 se justificó de la misma manera.

En algunos casos la proximidad de las bandas de ν_1 y ν_3 pueda ser también la responsable de la superposición u ocultamiento de la banda más débil (ν_1 en este caso), como fuera observado por Adler para el caso del mineral minetita ($(AsO_4)_3Pb_5Cl$) ³⁾.

En cuanto a las componentes esperadas para ν_3 , éstas se ven perfectamente desdobladas en todos los espectros obtenidos.

Grupo III: Sólo en el caso del VO_4Y se alcanza a ver en forma clara las dos componentes esperadas para ν_3 , mientras que en el caso del CrO_4Ca y de los ortovanadatos de cerio y samario una de ellas se observa en forma de una débil inflexión, y para los ortovanadatos de neodimio y praseodimio sólo se observa una banda única.

Grupo IV: En todos los casos se alcanza a ver una sola banda, bastante simétrica en la zona de ν_3 . Igual que en el grupo I, tampoco aquí se manifiestan en su totalidad las bandas esperadas de acuerdo a las reglas de la simetría de los sitios. El modo ν_1 , si bien aparece en todos los espectros, no es tan intenso como en otros permanganatos. Las moléculas de agua parecen no introducir perturbaciones adicionales al espectro, y más bien su presencia confirma las observaciones de Hazel y Ross ⁸⁴⁾ en el sentido de que para compuestos totalmente hidratados las bandas del espectro resultan más simétricas que en los parcialmente hidratados o anhidros.

Grupo V: Los compuestos de este grupo presentan algunas anomalías notables, pero en líneas generales se cumplen bien las reglas de la simetría de los sitios. En el VO_4La , aparece una serie de bandas adicionales, cuyo origen ya se discutió oportunamente; pero el resto del espectro está de acuerdo con lo que se espera: desdoblamiento total de ν_3 y activación de ν_1 .

El CrO_4Sr , fue de todos los compuestos estudiados, el que mostró estar más dominado por efectos dinámicos (simetría de correlación), y los desdoblamientos adicionales a los esperados de consideraciones puramente estáticas están perfectamente de acuerdo con la teoría (Factor Group Analysis), aunque se vuelve a insistir en el hecho de que resulta altamente sorprendente

que los efectos dinámicos se manifiesten más en el cromato de estroncio que en el cromato de plomo. En este último caso las predicciones de las reglas de la simetría de los sitios se cumplen perfectamente.

En cuanto al MnO_4Ag , sobre el que insistiremos al final de este capítulo, cumple también con lo esperado, aunque son llamativos los notables desplazamientos de frecuencias observados.

Grupo VI: En este grupo los efectos estáticos se manifiestan sólo forma parcial, como sucedía en otros grupos donde la simetría de los sitios era muy baja. La banda debida al modo ν_1 alcanza a ser observada en todos los casos; en cambio la debida a ν_3 sólo se desdobla parcialmente, aunque la asimetría de una de las bandas hace preveer que la que falta pueda estar disimulada por la más intensa.

Más llamativo resulta ser, sin embargo, el hecho de que para todas los compuestos de este grupo se observen bandas hacia la zona de frecuencias menores ($700-600 \text{ cm}^{-1}$), banda que en el caso del $(\text{VO}_4)_2\text{Mg}_3$ puede ser atribuida a enlaces Mg-O, pero cuyo origen resulta algo incierto en los otros dos casos.

Grupo VII: Ambos compuestos, el $(\text{VO}_4)_2\text{Ca}_3$ y el $(\text{CrO}_4)_2\text{Ca}_3$, cumplen bien con lo esperado ya que ν_3 aparece totalmente desdoblado y también ν_1 resulta activo.

Grupo VIII a): El modo ν_3 en el $\text{CrO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ no aparece totalmente desdoblado, de la misma forma que se observó para los sulfatos isotípicos con él ³⁴).

También en este caso la presencia de moléculas de agua parece hacer más simétricas a las bandas del espectro.

En el $(\text{MnO}_4)_2\text{Ba}$ el desdoblamiento está de acuerdo con lo esperado aunque en la zona de ν_3 aparece una banda adicional cuyo origen ya fuera discutido en su oportunidad.

En el permanganato tetrahidratado de estroncio, se manifiestan nuevamente efectos dinámicos de importancia, y deben repetirse las observaciones hechas para el caso del CrO_4Sr .

Conclusiones: Prácticamente en todos los casos, mediante el conocimiento de la simetría de los sitios ocupados por los aniones pueden explicarse en forma satisfactoria los espectros observados.

Para los casos en que los sitios ocupados tengan simetrías muy bajas (C_{∞} , C_1 o C_2) no se observan en general, todos los doblamientos esperados. La presencia de agua en la molécula no introduce perturbaciones adicionales. En muy pocas oportunidades (notablemente para el CrO_4Sr y para el $(MnO_4)_2Sr \cdot 3H_2O$) fue necesario considerar efectos dinámicos para interpretar los espectros obtenidos.

c) Sobre la forma general de los espectros: En líneas generales puede establecerse una buena relación entre la forma del espectro, la estructura cristalina y la fórmula de los compuestos. Para el grupo I, existen dos tipos de espectros, muy similares en su forma general: el primer tipo pertenecen los compuestos de fórmula MO_4X_2 y MO_4X ($X =$ catión monovalente en ambos casos) y al segundo tipo los de fórmula MO_4X ($x =$ catión divalente). El hecho de que los compuestos MO_4X con catión monovalente den origen a espectros muy similares a los que dan los de fórmula MO_4X_2 muestra la importancia que tienen los cationes sobre la forma general de las bandas. Esta influencia de los cationes sobre la forma y posición de las bandas se discutirá detalladamente más adelante.

Los espectros del grupo II son todos muy similares en su forma, al igual que los del grupo III, a excepción del VO_4Y que tiene, como se dijo, las dos bandas más netamente separadas.

En el grupo IV también existe una gran analogía entre todos los espectros. El grupo V resulta más difícil de comparar debido a las anomalías que se producen en algunos casos. En el grupo VI la forma es bastante semejante, con la salvedad de las bandas en la zona de bajas frecuencias, que en el caso de los ortovanadatos de cinc y níquel son mucho menos intensas que en el del ortovanadato de magnesio. Los dos compuestos del grupo VII, por otro lado, son muy similares tanto en la distribución como en la intensidad relativa de las bandas.

d) Los espectros de las sales de plata: Llaman la atención el apreciable desplazamiento, hacia las zonas de frecuencias menores, de las bandas de absorción correspondientes a los estiramientos $Cr-O$ y $Mn-O$ en el cromato (VI) y en el permanganato de

plata; con respecto a los valores que se observan para las mismas bandas en compuestos similares con diferente catión. Si se compara, p. ej., las respectivas sales de plata con las de potasio, se encuentran los siguientes valores:

<u>CrO₄K₂</u>		<u>CrO₄Ag₂</u>		<u>MnO₄K</u>		<u>MnO₄Ag</u>		
γ ₃	917 cm ⁻¹	—		γ ₃	913 cm ⁻¹	898 cm ⁻¹		
	885 "	864 cm ⁻¹			905 "	871 "		
	873 "	828 "			897 "	854 "		
γ ₄	851 "	801 "		γ ₄	841 "	805 "		

Como puede verse las diferencias son bastante notables y no pueden ser atribuidas únicamente a la distinta estructura cristalina de las sales de potasio respecto a las de plata. Anomalías similares pueden observarse también al comparar el sulfato y el fosfato de plata con otras sales de estos aniones.

Se ha admitido (127,169) que estos desplazamientos de frecuencias pueden deberse a una mayor covalencia del enlace Ag-O lo que alargaría, y por consiguiente debilitaría el enlace X-O (X= Cr, Mn, P, S, etc.). Este debilitamiento del enlace trae como consecuencia una disminución de la frecuencia de las vibraciones del anión.

Capítulo II

Observaciones sobre las relaciones que pueden establecerse entre las frecuencias de vibración y las estructuras electrónicas de los tetroxoaniones.

Uno de los principales objetivos del presente trabajo era comprobar si resulta posible establecer algunas correlaciones de carácter general entre las frecuencias de las vibraciones de estiramiento metal-oxígeno estudiadas, con algunas propiedades características del elemento central (núcleo) del anión complejo, tales como su naturaleza, número de oxidación y estructura electrónica.

El problema resultó ser, como se esperaba, extraordinariamente complejo, sobre todo debido a la incidencia que tienen sobre las frecuencias de vibración factores extrínsecos y particular^{en} las variaciones en la estructura cristalina y los cambios del catión unido a los tetroxoaniones en estudio.

De todas maneras se lograron realizar algunas generalizaciones bastante interesantes y significativas.

Para efectuar estas correlaciones se decidió, en primer lugar, elegir una serie de tetroxometalatos donde el catión fuera siempre el mismo, de manera de eliminar perturbaciones adicionales debidas al cambio de este último. El catión que resultó más adecuado fue el bario, en primer lugar porque fue de este ión del que pudieron obtenerse un mayor número de compuestos diferentes, y luego porque prácticamente todos los espectros obtenidos con los tetroxometalatos de bario resultaron bien definidos y desdoblados y además todos ellos demostraron estar dominados solamente por efectos estáticos.

El primer problema a resolver consistió en la elección de los posibles parámetros para efectuar las correlaciones.

En este tipo de tratamientos lo más adecuado es el empleo de las constantes de fuerza, cuyo cálculo exacto exige el conocimiento de las frecuencias correspondientes a todos los modos de vibración (23,164).

Lamentablemente debido a la carencia de los recursos experimentales indispensables para estos fines, se debió renunciar de antemano a tal tipo de información. Como es sabido, para reunir

tales datos, es necesario disponer de instrumentos tales como un espectrofotómetro para el IR lejano y un equipo de Raman no convencional, dado que la mayoría de las sustancias estudiadas son fuertemente coloreadas y no pueden ser excitadas con las fuentes comunes de mercurio, aunque sí con los modernos láser. A falta de otra posibilidad se acostumbra a utilizar la constante de fuerza derivada, mediante un tratamiento simple, del estiramiento simétrico de valencia o en última instancia se emplea directamente el valor de la frecuencia de ese modo de vibración (ν_1). Desgraciadamente en varios de los tetraoxometalatos de bario este modo es inactivo en el IR, o bien no alcanza a verse por falta de intensidad suficiente, lo que obligaba a descartar su empleo.

Queda entonces, como único dato experimental de significación, el empleo de las frecuencias debidas a los estiramientos anti-simétricos de valencia (ν_3), que fueron observados en todos los casos, aunque desde un punto de vista estricto este modo de vibración no es una buena base para este tipo de correlaciones, debido fundamentalmente a su posible interacción con el modo ν_4 que corresponde a la misma especie de simetría (F_2), y además porque el modo ν_3 resulta, en general, mucho más afectado por factores extrínsecos que el modo ν_1 .^{33a)}

De todas maneras y por las razones dadas más arriba nos tuvimos que atener al empleo de ν_3 , aunque a la postre los resultados obtenidos fueron tan satisfactorios que justificaron cabalmente su empleo.

El segundo parámetro que se eligió para efectuar las correlaciones fue la carga nuclear efectiva del elemento central o núcleo del anión complejo, ya que este parámetro nos pareció mucho más significativo que otros habitualmente empleados en este tipo de correlaciones, tales como la carga del anión, el número de oxidación del núcleo o su número atómico.^{33a, 128)} No debe olvidarse que la carga nuclear efectiva está ligada directamente con la estructura electrónica del elemento, con su radio, con su polarizabilidad, con su potencial de ionización y aún con su electronegatividad (téngase en cuenta la definición propuesta por Allred y Rochow⁹⁴²⁾). Todo esto nos llevó a suponer que la carga nuclear efectiva podría ser útil para sistematizar algunas variaciones observadas en los espectros de los

diversos tetroxoaniones estudiados.

De acuerdo con lo expuesto, en la Fig. 50 se graficaron los valores medios de la frecuencia del modo $\bar{\nu}_3$ (que llamaremos $\bar{\nu}_3$) en función de las respectivas cargas moleculares efectivas del metal central del anión complejo. Estos últimos valores se calcularon como está indicado en el Apéndice I, donde figuran tabulados.

Los valores de $\bar{\nu}_3$ se determinaron en base a los espectros obtenidos y dando a cada banda su correspondiente peso, esto es, los valores de las bandas doblemente degeneradas se multiplicaron por dos y luego se sumó el otro valor, la suma total se dividió por tres.

Los valores obtenidos son los siguientes:

$$\begin{aligned} \text{TiO}_4^{4-} &= 721 \text{ cm}^{-1} && \text{(tomado de Tarte } 172,173 \text{)} \\ \text{VO}_4^{3-} &= 820 \text{ cm}^{-1} \\ \text{CrO}_4^{2-} &= 901 \text{ cm}^{-1} \\ \text{CrO}_4^{3-} &= 794 \text{ cm}^{-1} \\ \text{MnO}_4^{3-} &= 778 \text{ cm}^{-1} \\ \text{MnO}_4^{2-} &= 845 \text{ cm}^{-1} \\ \text{MnO}_4^- &= 910 \text{ cm}^{-1} \\ \text{FeO}_4^{2-} &= 824 \text{ cm}^{-1} && \text{(tomado de Tarte y Nizet } 175 \text{)} \end{aligned}$$

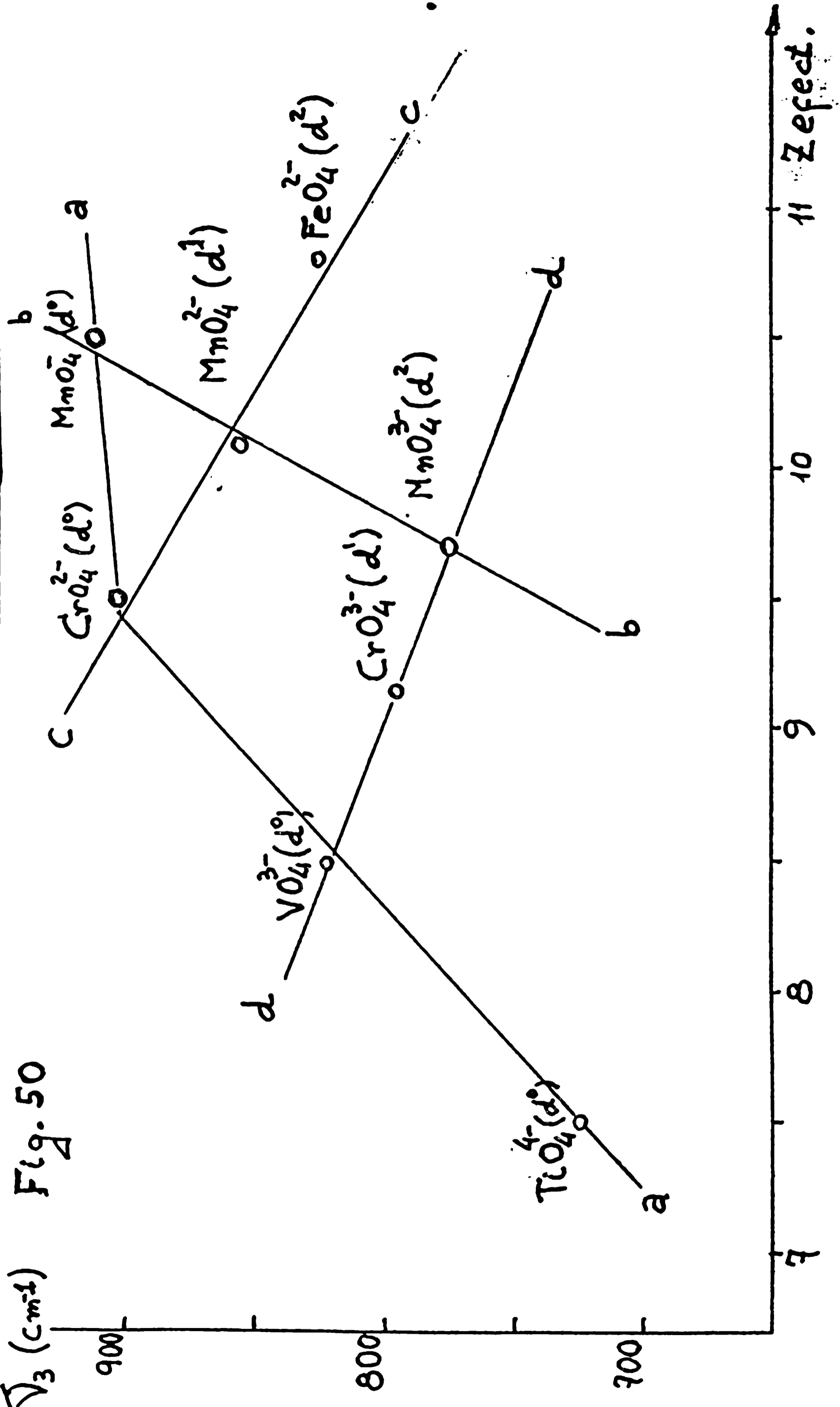
(Como ya se dijo más arriba, estos valores se tomaron de los espectros de IR de los respectivos compuestos de bario.)

En un gráfico como el de la Fig. 50, cabe esperar un aumento constante de $\bar{\nu}_3$ con el aumento de la carga molecular efectiva, ya que en principio, es esperable que al aumentar ésta, se refuerze el enlace metal-oxígeno, y por ende aumente la frecuencia de vibración. Esta relación queda evidenciada por las líneas a y b en la Fig. 50, en las que se puede observar un aumento constante de $\bar{\nu}_3$ entre el TiO_4^{4-} y el MnO_4^- y entre el MnO_4^{3-} y el MnO_4^- .

El hecho más llamativo, que ocurre a lo largo de la línea a, es el cambio de pendiente al pasar del CrO_4^{2-} al MnO_4^- . Para justificar este hecho debemos recordar que las orbitales $3d$ del metal

$\bar{\nu}_3$ (cm⁻¹)

Fig. 50



11 Z efect.

desempeñan un papel preponderante no sólo en la formación de los enlaces Π , sino también en la formación de los enlaces σ , debido a su contribución a la formación de las orbitales híbridas d^3 (41, 196); conociendo este hecho y teniendo en cuenta criterios propuestos por Woodward (195) y Urah (179) puede llegarse a la conclusión de que en el TiO_4^{4-} y en el VO_4^{3-} la fuerza de los enlaces σ puede ser suficientemente grande como para que en ellos la de los enlaces Π no tenga influencia decisiva en la estabilidad, hecho que está confirmado por la experiencia química si se tiene en cuenta la facilidad con que estas especies pueden formar polianiones. Por otro lado, puede suponerse, que el enlace Π se va debilitando ~~de manera importante~~ al pasar del TiO_4^{4-} al MnO_4^{2-} porque al ir aumentando la carga nuclear efectiva va disminuyendo la efectividad de la superposición $d_{\Pi} - p_{\Pi}$. Además, el aumento de la carga nuclear efectiva puede ir debilitando asimismo, los enlaces σ por ~~contracción~~ del máximo de las orbitales d (179), de manera que para el permanganato se puede hacer imprescindible la existencia de enlaces Π . Todos estos hechos justifican el brusco cambio observado en la pendiente de la línea a, al pasar del cromato (VI) al permanganato.

Cabe recordar aquí que esa disminución en la estabilidad ocasionada por el debilitamiento de los enlaces, se manifiesta también en la disminución de las estabilidades térmicas de los tetroxoaniones al ir pasando del TiO_4^{4-} al MnO_4^{2-} .

Por otra parte es interesante hacer notar que los mismos argumentos que hemos expuesto hasta aquí pueden aplicarse asimismo a los oxoaniones de los elementos representativos, para explicar las variaciones de estabilidad de sus oxocompuestos en relación con la fuerza de los enlaces Π . Por ejemplo, en los silicatos existe una fuerte tendencia a la formación de polianiones (micas, anfíbolos, etc.), de manera que resulta claro el hecho de que el ión SiO_4^{4-} , puede prescindir de alguno de sus enlaces Π . Para el fósforo, se conocen algunos polianiones ($P_2O_7^{4-}$, $(PO_3)_n^{2-}$, etc.) aunque no existe una variedad tan grande como en el caso del silicio, y ^{además} las estabilidades de esas especies no son tan marcadas. Para el azufre la tendencia a formar polianiones y la estabilidad de los mismos es aún menor

($S_2O_7^{2-}$, $(SO_3)_3$, etc.) y para el caso del cloro la formación de un solo enlace covalente puede llegar a transformarse a un anión que es estable hasta casi 400 °C (p.ej. en el ClO_4^-) en un compuesto altamente explosivo (p.ej. Cl_2O_7).

Argumentos similares a los propuestos hasta aquí, justifican la no existencia del ión perbromato ¹⁷⁹⁾, debido al fuerte debilitamiento que van sufriendo los enlaces σ al pasar desde el arsénico al bromo y la poca eficiencia de las orbitales $4d$ del bromo en producir el solapamiento $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ necesario para formar el enlace π que estabilizaría al ión BrO_4^- .

En los aniones unidos por la línea b, el aumento de $\bar{\nu}_3$ con la carga nuclear efectiva es más marcado y uniforme que en el caso de la línea a. En este caso la variación puede ser explicada de inmediato teniendo en cuenta la estructura electrónica de los aniones ¹⁸¹⁾.

El ión permanganato tiene 32 electrones de valencia (Fig. 51) y las orbitales moleculares están completas hasta el nivel t_1 , siendo su estado fundamental $\dots (3t_2)^6 (t_1)^6 = {}^1A_1$.

En el caso del ión manganato (VI) el electrón adicional entra en un nivel π antiligante, vale decir que el estado fundamental pasa a ser $(3t_2)^6 (t_1)^6 (2e) = {}^2E$ y en el ión MnO_4^{3-} , donde el estado fundamental es $(3t_2)^6 (t_1)^6 (2e)^2 = {}^3A_2$, existen dos electrones π antiligantes. Por consiguiente, la entrada de uno y dos electrones π antiligantes en los manganatos (VI) y (V) respectivamente, debe debilitar notablemente la fuerza del enlace Mn-O, lo que se traduce experimentalmente en la disminución observada en las frecuencias al pasar del permanganato al manganato (V).

El efecto debido a la entrada del primer electrón π antiligante se manifiesta también en la longitud de los enlaces Mn-O determinados recientemente a partir de estudios cristalográficos ¹³⁵⁾.

En el permanganato la longitud es de $1,629 \pm 0,003$ Å y en el manganato (VI), dicho valor aumenta a $1,659 \pm 0,003$ Å. La diferencia de 0,03 Å es ciertamente significativa.

El mismo efecto, es decir la entrada de uno y dos electrones π antiligantes, se pone de manifiesto a lo largo de la línea c de la Fig. 50, al pasar del CrO_4^{2-} al MnO_4^{2-} y de éste al FeO_4^{2-} . En este caso las variaciones de frecuencia pueden relacionarse

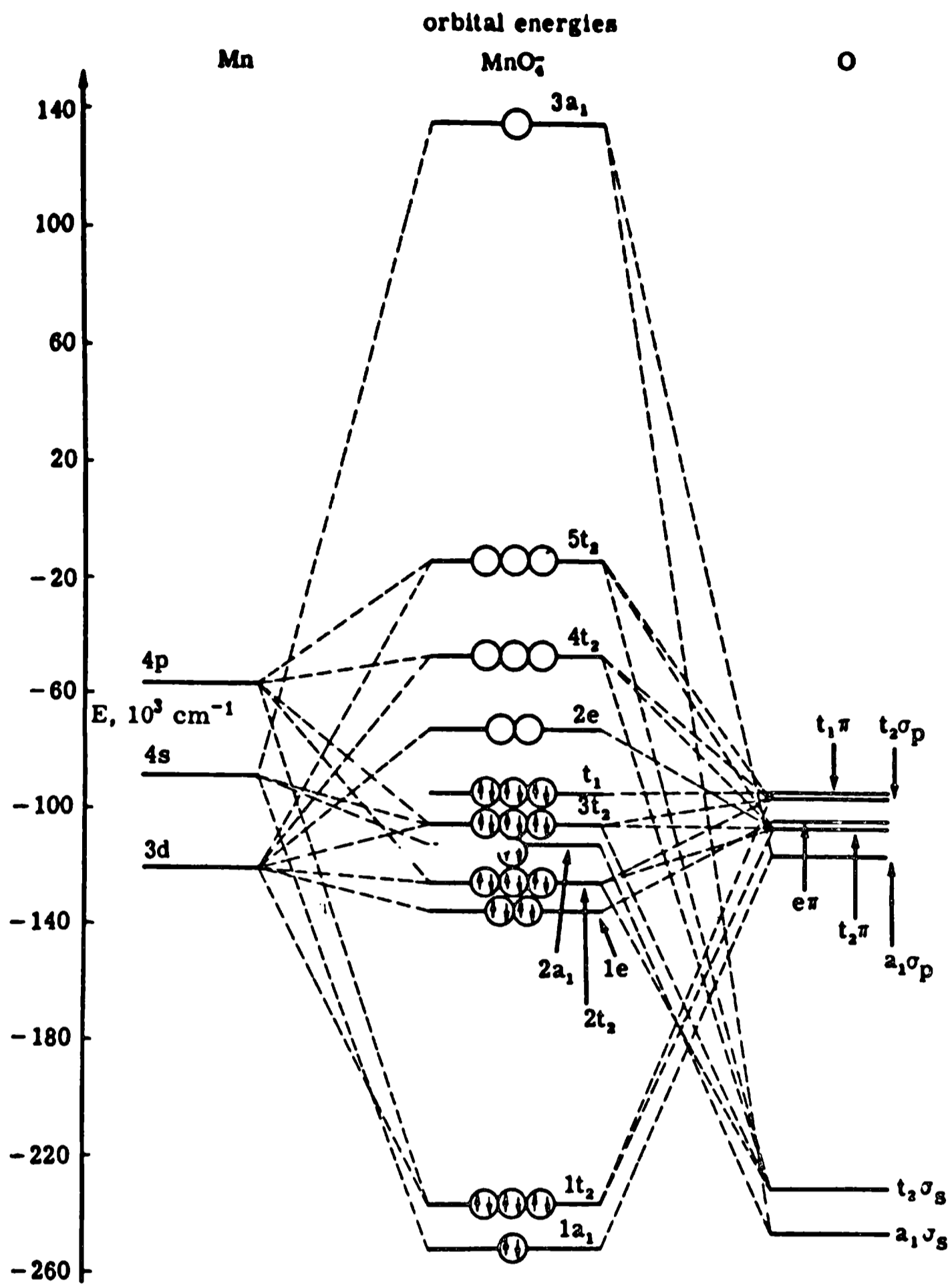


Fig. 51 Estructura electrónica del ión MnO_4^{2-} 13)

directamente con la estabilidad térmica de los tetroxoaniones, que en este aspecto resultan directamente comparables debido al isomorfismo de las respectivas sales de bario. El CrO_4 Ba es estable hasta por lo menos 1000°C (137,204); el MnO_4 Ba se transforma en MnO_3 Ba con pérdida de oxígeno a los 400°C (ver Cap. 3 de la segunda parte) y el FeO_4 Ba se descompone lentamente, perdiendo oxígeno, aún a la temperatura ambiente (147,149).

En los aniones unidos por la línea d, se manifiesta también el mismo hecho y puede verse asimismo que hay una disminución notable en el valor de $\bar{\nu}_3$ al pasar del CrO_4^{2-} al CrO_4^{3-} . Un reciente estudio sobre la estructura electrónica de este último (49) justifica plenamente la menor estabilidad del mismo, ya que si bien el orden de los niveles de energía se conserva al pasar del cromato(VI) al cromato (V), las orbitales moleculares resultan sensiblemente desestabilizadas al introducirse un nuevo electrón en el sistema.

La línea d de la Fig. 50 tuvo particular importancia en este trabajo, ya que mientras se estaba en la etapa preparativa de algunos de los compuestos, apareció un trabajo en el que se daba el espectro de IR del $(\text{CrO}_4)_2\text{Ba}_3$ (35) y se atribuía a $\bar{\nu}_3$ una banda observada en 880 cm^{-1} . Este valor quedaba completamente fuera de posición en nuestro diagrama, por lo que se puso en duda la exactitud de esos datos publicados. Y así, efectivamente, cuando pudo ser obtenido el $(\text{CrO}_4)_2\text{Ba}_3$, quedó confirmada la inexactitud de ese valor, y la ubicación del ión CrO_4^{3-} en la Fig. 50 resultó ser la esperada.

Otro detalle de interés que puede deducirse de la Fig. 50 es que cuando se considera un par de iones isoelectrónicos (p.ej. $\text{VO}_4^{3-} - \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{MnO}_4^{3-} - \text{FeO}_4^{2-}$; $\text{CrO}_4^{3-} - \text{MnO}_4^{2-}$; etc.) siempre se puede observar un aumento de $\bar{\nu}_3$ al aumentar la carga nuclear efectiva. Algo muy similar puede ser observado para otros pares de tetroxometalatos derivados de elementos de transición, como puede apreciarse seguidamente (los valores fueron tomados de Siebert (164), tabla 34):

$$\begin{array}{l} \text{MoO}_4^{2-} = 841\text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \text{TcO}_4^- = 912\text{ cm}^{-1} \\ \text{ReO}_4^{2-} = 916\text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \text{OsO}_4 = 954\text{ cm}^{-1} \\ \text{WO}_4^{2-} = 833\text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \text{ReO}_4^- = 916\text{ cm}^{-1} \end{array}$$

De esto se desprende que para iguales configuraciones electrónicas, al aumentar la carga molecular efectiva se produce un evidente refuerzo en la fuerza del enlace metal-oxígeno. Además la Fig.50 permite también predecir que si el ión CrO_4^{4-} , resulta ser tetraédrico (lo que es bastante probable teniendo en cuenta su aparente isotipismo con el TiO_4Ba_2 ¹⁴⁷), el valor probable para $\bar{\nu}_3$ en el mismo debería estar comprendido entre 680 y 720 cm^{-1} , como puede verse extrapolando a partir de los valores para los cromatos (V) y (VI):

Capítulo III

Observaciones sobre la relación de frecuencias ν_1/ν_3

En algunos de los compuestos estudiados se pudo observar que el modo ν_1 aparecía a frecuencias más altas que ν_3 , mientras que para la mayoría de los casos se daba la situación inversa. Esta aparente anomalía nos pareció tener de interés como para tratarla con un poco más de detenimiento.

Woodward y Roberts (196), basándose en el campo de fuerzas de valencia sencillo* postulan que, para iones y moléculas tetraédricas del tipo XY_4 , ν_3 debe ser siempre mayor que ν_1 y que ambos valores deberán tender a igualarse a medida que aumenta la relación m_X/m_Y (m_X y m_Y son las masas de los átomos X e Y respectivamente).

De inmediato puede observarse que esta última condición no es cumplida por todos los tetraoxoaniones. Si comparamos por ejemplo los iones VO_4^{3-} y AsO_4^{3-} , puede verse que la inversión de frecuencias ($\nu_1 > \nu_3$) es mucho más marcada para el ortovanadato, a pesar de la masa mucho mayor del arsénico (para VO_4^{3-} : $\nu_1 = 874$ y $\nu_3 = 855 \text{ cm}^{-1}$ y para AsO_4^{3-} : $\nu_1 = \nu_3 = 810 \text{ cm}^{-1}$).

Sin embargo la regla propuesta parece cumplirse bien cuando se desciende dentro de un grupo de la tabla periódica tal como lo demuestran los siguientes ejemplos:

$$\text{para } CrO_4^{2-} \nu_1 < \nu_3 \quad (\nu_1 = 847 ; \nu_3 = 884 \text{ cm}^{-1})$$

$$\text{para } MoO_4^{2-} \nu_1 > \nu_3 \quad (\nu_1 = 897 ; \nu_3 = 841 \text{ cm}^{-1})$$

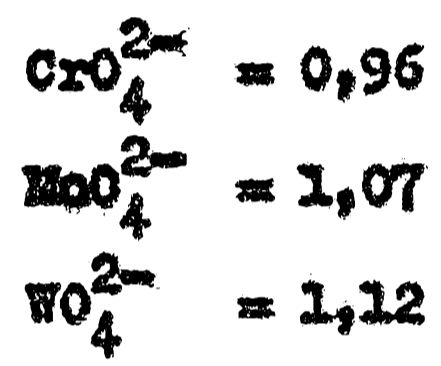
$$\text{para } WO_4^{2-} \nu_1 \gg \nu_3 \quad (\nu_1 = 931 ; \nu_3 = 833 \text{ cm}^{-1})$$

* El campo de fuerzas de valencia es una aproximación sencilla para efectuar el cálculo de la energía potencial de un sistema molecular. En este campo se consideran únicamente aquellas fuerzas que se oponen a una compresión o estiramiento de los enlaces de valencia y a la deformación de los ángulos entre enlaces, y no se tienen en cuenta las fuerzas entre átomos no ligados directamente (194).

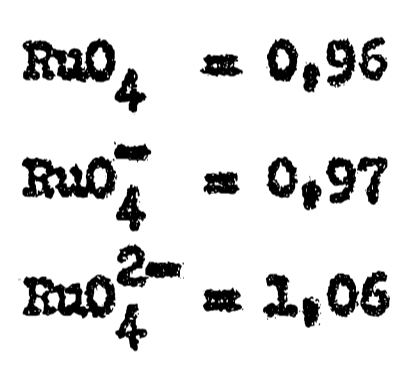
Sin embargo, Adler sugirió recientemente 3) que esta inversión de frecuencias podría estar tal vez relacionada con alguna propiedad interna del anión, que fuera independiente de las masas de X e Y; aunque no aporta mayores detalles que ayuden a encarar el problema desde ese nuevo punto de vista.

Más recientemente Griffith 66) pudo demostrar que la relación ν_1/ν_3 depende no sólo de la masa del elemento central sino también de su carga y además llegó a tres importantes conclusiones:

1) Para iones de un mismo grupo de la tabla periódica y que tengan la misma carga, la relación ν_1/ν_3 aumenta al aumentar la masa. (Recuérdese que la carga nuclear efectiva aumenta también en el mismo sentido que la masa). Por ejemplo:



2) Para el mismo metal, la relación ν_1/ν_3 aumenta al disminuir el número de oxidación. Por ejemplo:



3) La tendencia general, tanto de ν_1 como de ν_3 a disminuir su valor a medida que aumenta la carga del anión, está de acuerdo con el debilitamiento del enlace metal-oxígeno debido a la disminución de la electronegatividad del átomo metálico.

Esta última conclusión resulta de sumo interés en conexión con lo discutido en el capítulo anterior, puesto que la disminución de electronegatividad está directamente relacionada con la disminución de la carga nuclear efectiva.

Tomando como base las consideraciones anteriores resultaba de interés ver si era posible determinar los valores de ν_1 en los iones CrO_4^{3-} (en el que ν_1 sólo fue observado en el compuesto de calcio) y MnO_4^{3-} (donde en ningún caso pudo observarse la banda debida a este modo). Veamos, en primer lugar este segundo anión.

Si aplicamos la segunda condición propuesta por Griffith veremos que la relación $\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_3$ resulta ser de 0,93 para el MnO_4^- y de 0,97 para el MnO_4^{2-} ; de forma que si se supone que para el MnO_4^{3-} la relación debe ser aún mayor entonces resultaría también en este caso $\bar{\nu}_1 > \bar{\nu}_3$ o aproximadamente iguales. Si se tiene en cuenta el valor de 863 cm^{-1} para $\bar{\nu}_1$ mencionado por Griffith (espectro de IR del MnO_4Na_3 en solución)⁶⁶, la relación $\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_3$ para el MnO_4^{3-} tomaría el valor 1,12.

Para el caso del CrO_4^{3-} , el problema resulta más claro. Puesto que la relación para el CrO_4^{2-} es de 0,96 y debe resultar mayor para el CrO_4^{3-} .

En el $(\text{CrO}_4)_2\text{Ca}_3$, pudimos observar cuatro bandas en el espectro de IR (863, 817, 766 y 713 cm^{-1}). Si se supone que la banda en 713 cm^{-1} es debida al modo $\bar{\nu}_1$, entonces $\bar{\nu}_3 = (863+817+766)/3 = 815 \text{ cm}^{-1}$ y la relación $\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_3 = 0,87$ que resulta ser menor que la relación para el cromato (VI). En cambio si se supone que $\bar{\nu}_1 = 863 \text{ cm}^{-1}$ y $\bar{\nu}_3 = (817+766+713)/3 = 765 \text{ cm}^{-1}$, entonces $\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_3 = 1,12$, lo que evidentemente está de acuerdo con lo observado y justifica la asignación de bandas realizadas oportunamente (cap. 2, de la II parte).

Por otro lado, se trató de buscar algunas relaciones más, con respecto a la variación del cociente $\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_3$ y se pudo hallar una nueva generalización: para iones isoelectrónicos, la relación $\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_3$ disminuye al aumentar la carga nuclear efectiva del elemento central (o el número de oxidación del mismo); algunos ejemplos ilustrarán esta observación (los valores de las frecuencias fueron tomadas de Siebert¹⁶⁴);

		<u>iones d^0</u>		
TiO_4^{4-}	($Z_{\text{ef.}} = 7,50$)		$\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_3$	= 1,03
VO_4^{3-}	(" = 8,50)		$\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_3$	= 1,02
CrO_4^{2-}	(" = 9,50)		$\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_3$	= 0,96
MnO_4^-	(" = 10,50)		$\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_3$	= 0,93

<u>iones d^0 (cont.)</u>		
MoO_4^{2-}	($Z_{\text{ef.}} = 10,50$)	$\nu_1 / \nu_3 = 1,07$
TeO_4^{2-}	(" = 11,50)	$\nu_1 / \nu_3 = 1,00$
RuO_4	(" = 12,50)	$\nu_1 / \nu_3 = 0,96$
WO_4^{2-}	($Z_{\text{ef.}} = 21,30$)	$\nu_1 / \nu_3 = 1,12$
ReO_4^-	(" = 22,30)	$\nu_1 / \nu_3 = 1,06$
OsO_4	(" = 23,30)	$\nu_1 / \nu_3 = 1,01$

<u>iones d^1</u>		
CrO_4^{3-}	($Z_{\text{ef.}} = 9,15$)	$\nu_1 / \nu_3 = 1,12$
MnO_4^{2-}	(" = 10,15)	$\nu_1 / \nu_3 = 0,97$

<u>iones d^2</u>		
MnO_4^{3-}	($Z_{\text{ef.}} = 9,80$)	$\nu_1 / \nu_3 = 1,12$ (?)
FeO_4^{2-}	(" = 10,80)	$\nu_1 / \nu_3 = 0,97$

Si aplicamos este criterio al par isoelectrónico (d^{10}) $\text{IO}_4^- - \text{XeO}_4$, puede verse de inmediato que el valor calculado para el modo ν_1 del XeO_4 (200) debe ser más bajo para que se siga cumpliendo lo propuesto. Para el IO_4^- la relación resulta ser igual a 0,93 ($Z_{\text{ef.}} = 17,30$) y si se toman en cuenta los valores calculados para el XeO_4 (906 cm^{-1} para ν_1 y 876 cm^{-1} para ν_3) el cociente resulta igual a 1,02 ($Z_{\text{ef.}} = 18,30$), de manera que se produce un aumento de la relación en lugar de su disminución. Esto hace pensar que el valor calculado para el modo ν_1 puede ser muy elevado, ya que el calculado para ν_3 coincide muy bien con el obtenido experimentalmente (877 cm^{-1}) (37), y de esta forma, de ser correcto nuestro razonamiento, en el caso del XeO_4 , ν_1 debería ser también menor que ν_3 .

Además, puede comprobarse que para iones de un mismo período y con el mismo número de oxidación, la relación γ_1/γ_3 es aproximadamente constante; como puede apreciarse de los siguientes ejemplos:

Primer período:

$$\text{CrO}_4^{2-} = 0,96$$

$$\text{MnO}_4^{2-} = 0,97$$

$$\text{FeO}_4^{2-} = 0,97$$

$$\text{CrO}_4^{3-} = 1,12$$

$$\text{MnO}_4^{3-} = 1,12$$

Segundo período:

$$\text{TcO}_4^- = 1,00$$

$$\text{RuO}_4^- = 0,97$$

$$\text{MoO}_4^{2-} = 1,07$$

$$\text{RuO}_4^{2-} = 1,06$$

Capítulo IV

Estudio de la influencia que ejercen los cationes sobre las vibraciones características de los aniones.

1.- Observaciones acerca de la influencia que ejercen los cationes sobre las vibraciones características de algunos oxoaniones inorgánicos derivados de los elementos representativos.

Los estudios sistemáticos realizados en los últimos años mediante la espectroscopía de IR de un número grande de aniones inorgánicos derivados de los elementos representativos, han ido formando una idea bastante clara de los diversos factores que influyen sobre los valores de las frecuencias características de los mismos.

Aparte de las modificaciones debidas a la disminución de simetría del ión libre en el cristal, que fueron discutidas exhaustivamente por diversos autores, y a las que ya nos hemos referido en el Cap. I de esta tercera parte, poco se ha estudiado en torno a los otros factores y en especial a la importancia que parecen tener los cationes sobre los valores de las frecuencias de los aniones a los cuales acompañan. Este problema ha tomado cierta actualidad ya que en varias publicaciones recientes tratan de relacionarse los desplazamientos de las frecuencias características de ciertos aniones inorgánicos con algunas propiedades intrínsecas de los cationes, sin que hasta el presente haya podido encontrarse una explicación completa y satisfactoria del problema.

Ante todo conviene recalcar el hecho de que para realizar este tipo de estudios es necesario comparar compuestos que sean estrictamente isotípicos, de manera de eliminar en lo posible todos los demás factores que puedan afectar a las vibraciones. Seguidamente pasaremos a analizar, en forma sucinta, las diferentes formas en que se ha encarado este problema, para presentar de inmediato nuestros propios resultados y conclusiones al respecto.

Guerchais y col.⁷²⁾ demostraron que para los sulfatos alcalinos isotípicos con el β $-\text{SO}_4\text{K}_2$ existe una relación lineal entre el

radio del catión y la frecuencia de estiramiento asimétrico de valencia del ión sulfato.

Por otro lado, Adler y Kerr en una serie de interesantes trabajos sobre carbonatos^{5,6)} y sulfatos naturales⁷⁾ trataron de relacionar las frecuencias observadas no sólo con el radio sino también con la masa de los cationes. Estos autores encontraron también que para los carbonatos y sulfatos alcalino-térreos existía una dependencia directa entre el radio del catión y las frecuencias de vibración de los aniones, mientras que los valores correspondientes a las sales de plomo no podían ser explicados en base a esa correlación. Al mismo tiempo encontraron una relación directa (aunque nada lógica) entre las frecuencias y las masas de los cationes, relación que se verificaba, inclusive para los compuestos de plomo.

Weir y Lippincott¹⁹⁰⁾ realizando un estudio de IR sobre boratos, carbonatos y nitratos desechan este efecto de masa, llegando a la conclusión lógica de que la masa del catión debe tener un efecto muy pequeño sobre las vibraciones propias del anión debido a que la interacción entre ambos (anión y catión) en un caso puramente iónico, es mucho más débil que la derivada del carácter covalente de la unión entre los átomos que constituyen el anión.

El mismo Adler en un trabajo posterior⁴⁾ pudo demostrar en forma espectacular la escasa influencia del cambio de masa catiónica sobre las frecuencias de vibración del anión. Al estudiar los sulfatos de circonio y hafnio en que la variación relativa de radios es prácticamente despreciable frente a la variación de masas, que supera el 95%, observó que un cambio tan importante no va acompañado de variaciones notables en los valores de las frecuencias, de lo que se desprende que si existe algún efecto de masa, el mismo debe ser mucho menor de lo que se pensaba y no es, como era esperable, un factor determinante sobre los desplazamientos que se observan en las frecuencias típicas de los aniones.

Eliminada de esta manera la posibilidad de un efecto de masa importante sobre las variaciones observadas en las frecuencias, pasemos a considerar la influencia del radio.

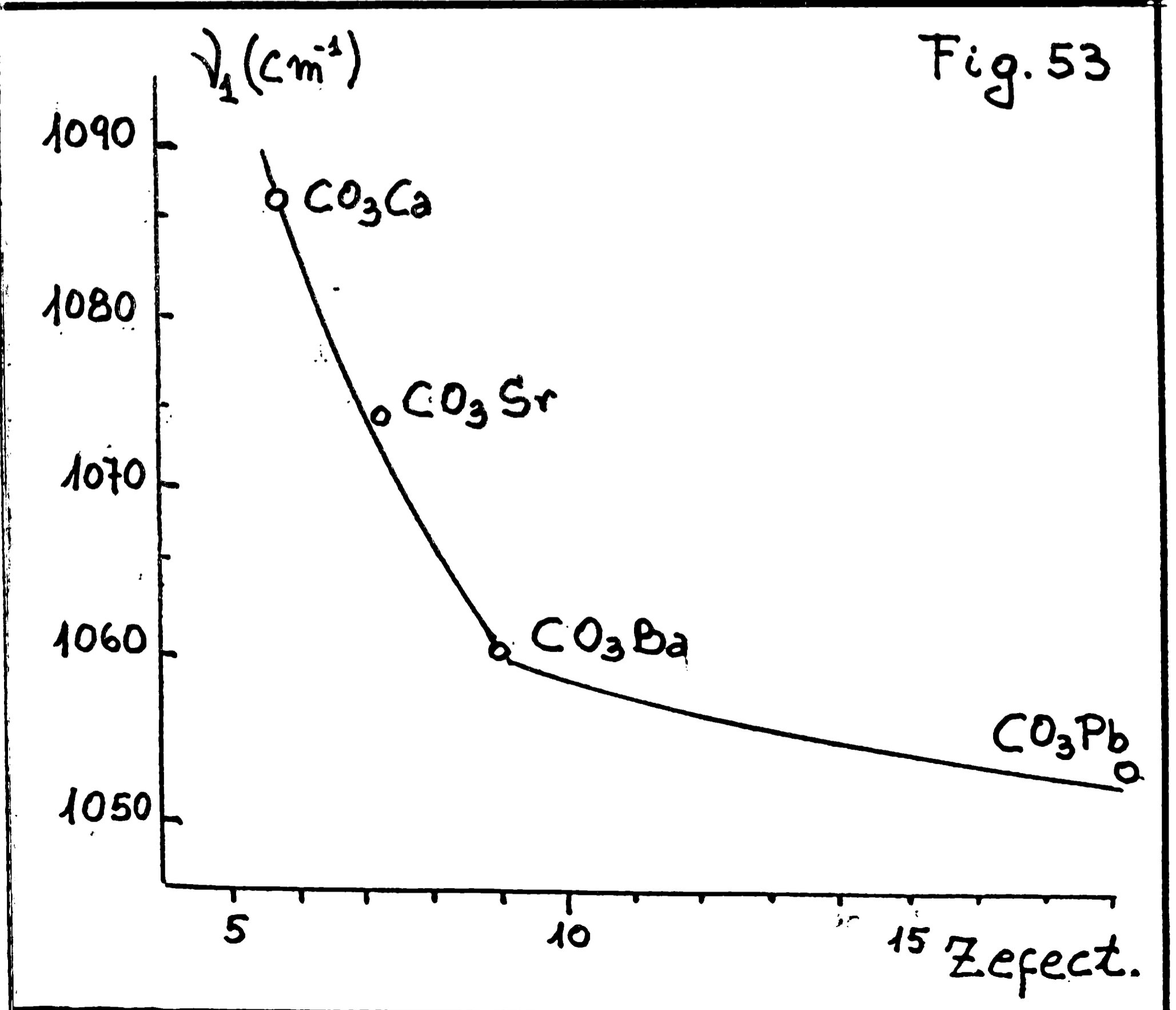
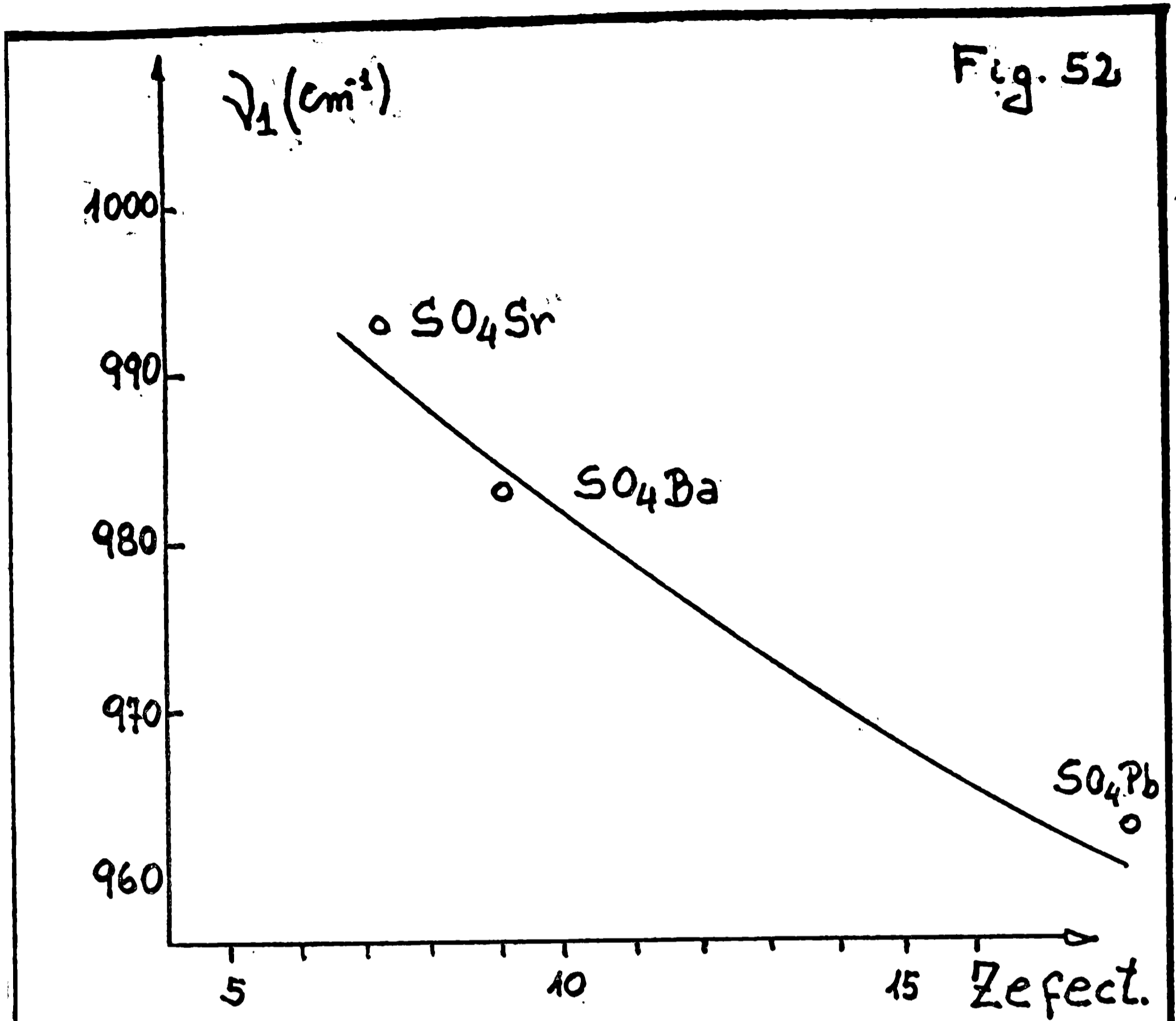
La posición anómala del ión Pb^{2+} en las series de carbonatos y

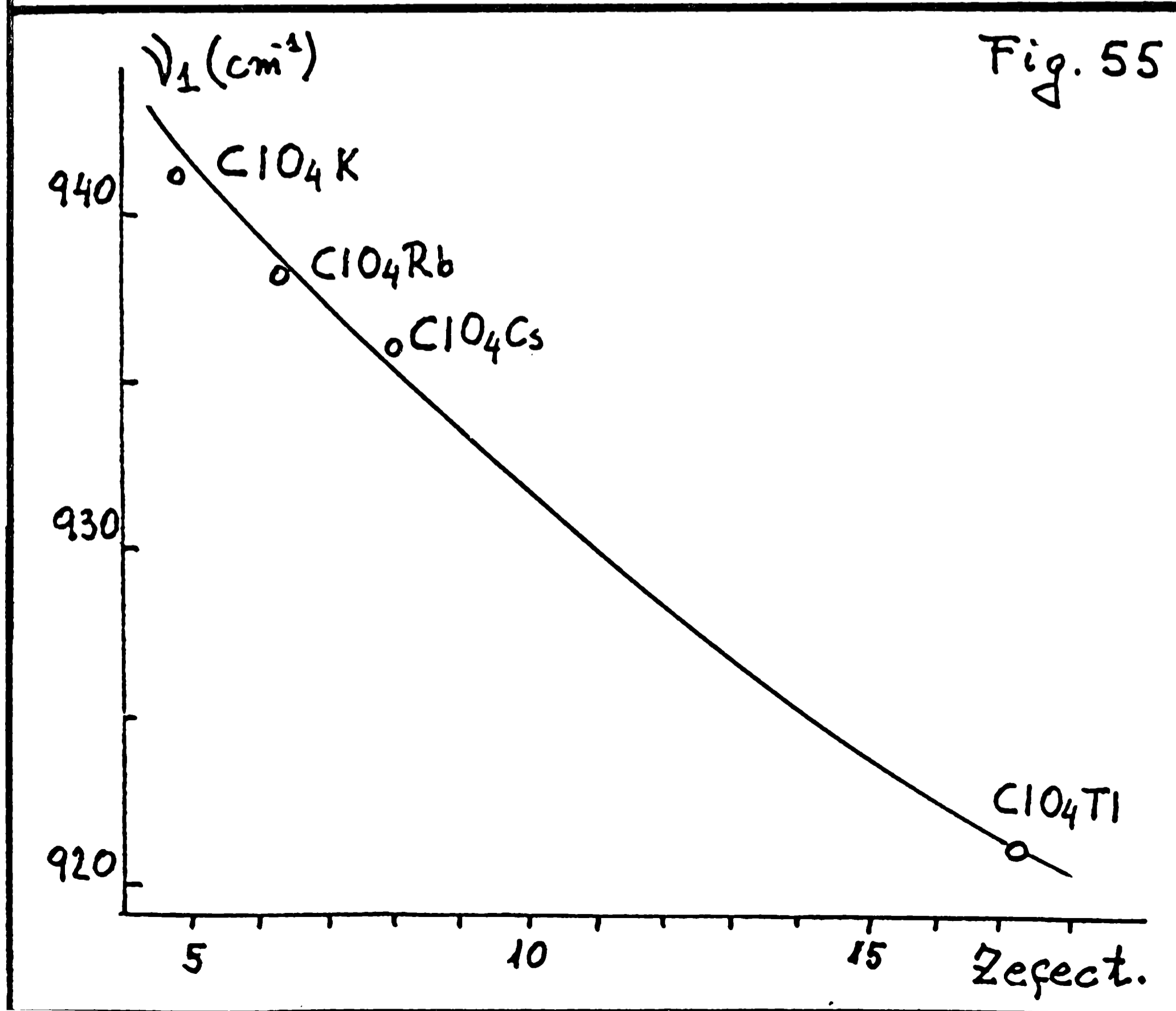
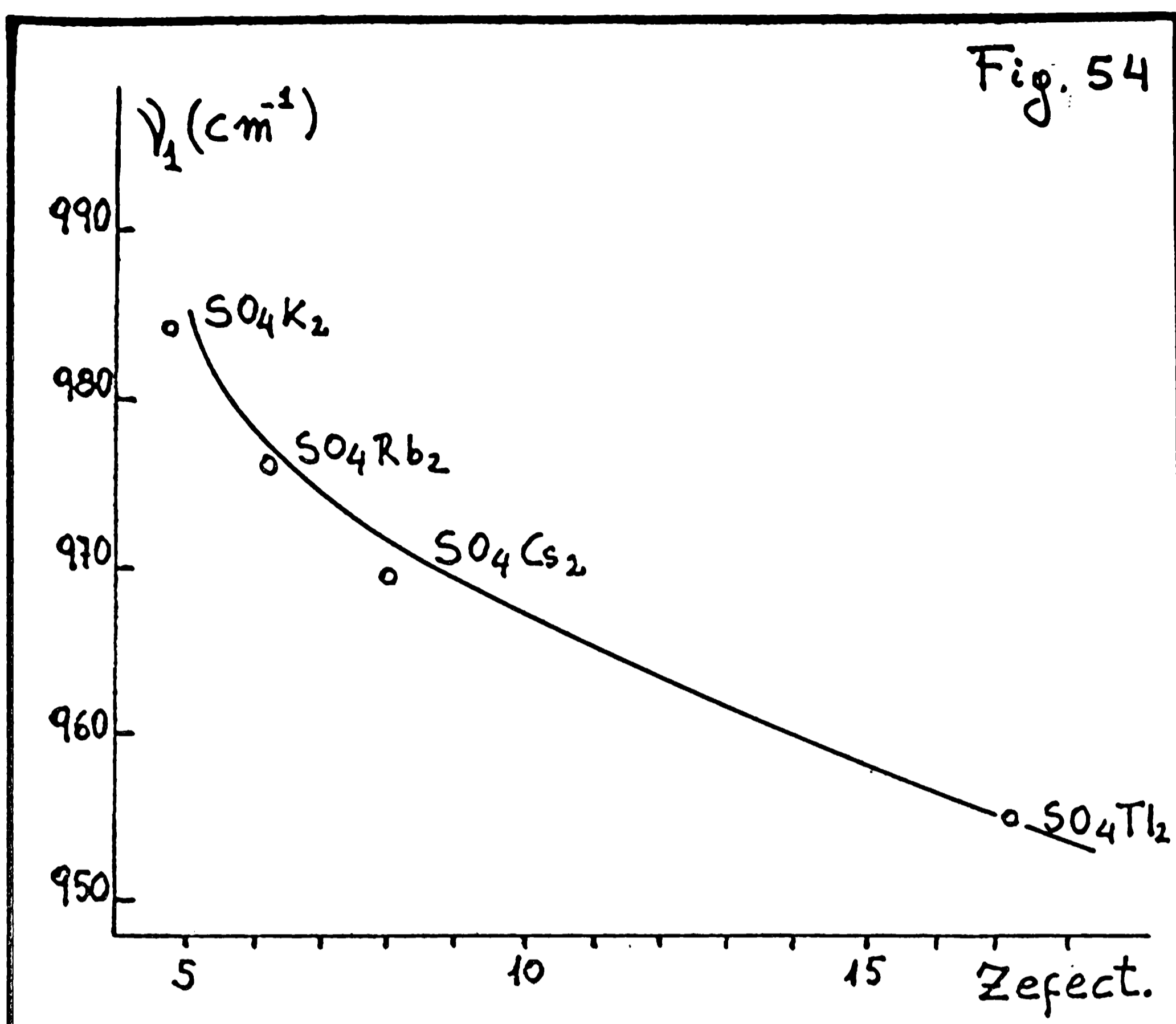
sulfatos es un punto que ha sido investigado y discutido por varios autores. Adler y Kerr^{5,6)} la atribuyen directamente a la diferente estructura electrónica del mismo con respecto a la de los iones similares de los metales alcalino-térreos. Weir y Lippincott¹⁹⁰⁾ y más recientemente Guerehais y Leroy⁷⁰⁾ suponen que se debe a una mayor covalencia del enlace Pb-O . La revisión de todos estos trabajos nos indujo a buscar alguna otra propiedad intrínseca del catión que permitiera encontrar una solución más general y satisfactoria al problema. Como ya hemos visto más adelante, la carga nuclear efectiva puede desempeñar un papel importante en la explicación de problemas relacionados con las variaciones en las frecuencias de vibración; de forma que hemos tratado de ver si la carga nuclear efectiva de los cationes podía dar cuenta de alguna manera de los desplazamientos observados en las frecuencias.

Y así efectivamente, hemos podido encontrar que la carga nuclear efectiva del catión parece constituirse en factor preponderante y más importante que el radio mismo, con el valor del cual está evidentemente relacionada.

En la Fig. 52, hemos representado los valores de las frecuencias del modo ν_1 para los sulfatos de metales bivalentes con estructura de barita, en función de la carga nuclear efectiva de los respectivos cationes. Los valores de las frecuencias están tomados de un reciente trabajo de Hezel y Ross⁸⁴⁾ y las cargas nucleares efectivas fueron calculadas como se indica en el Apéndice I, donde figuran tabuladas.

En este gráfico se puede observar que el Pb^{2+} no ocupa una posición anómala como sucedía en los gráficos de Adler y Kerr en los que este ión cae siempre fuera de posición y no resulta ubicado en una posición lógica frente a los otros dos. Lo mismo puede verse en la Fig. 53 donde se han representado los valores de ν_1 para los cuatro carbonatos con estructura de aragonita, tomados del trabajo de Weir y Lippincott,¹⁹⁰⁾ también en función de las respectivas cargas nucleares efectivas. Por último, en las Figs. 54 y 55 se hizo la misma representación para los sulfatos alcalinos estudiados por Guerehais y Sol.⁷²⁾ a los que agregamos el SO_4Th_2 , sustancia para la que no existían datos en la literatura y que fue especialmente estudiada con este objeto





(ver Apéndice II); y para una serie de percloratos con estructura de barita, estudiados por Hazel y Ross ⁸⁴⁾;

En los cuatro gráficos citados puede observarse una variación gradual de las frecuencias con los valores de las cargas nucleares efectivas de los cationes considerados; se ve asimismo que a medida que disminuyen los valores de las cargas nucleares efectivas se produce un aumento en la frecuencia de vibración del anión, lo que era esperable dado que al disminuir la carga nuclear efectiva del catión, disminuye la fuerza con que este atrae a los átomos de oxígeno del anión, reforzándose de esta manera el enlace X-O (X= C, S, Cl) lo que trae aparejado un aumento en la frecuencia de esa vibración.

Guerchais y Leroy ⁷⁰⁾ trataron también de encontrar una relación del tipo que estamos discutiendo. Para ello, observaron que empleando los valores de las polarizabilidades de los cationes se obtenía también una variación gradual y sin anomalías para los valores de las frecuencias de los carbonatos con estructura de aragonita. Sin embargo la elección de la polarizabilidad nos parece arbitraria ya que no hay razón teórica alguna que permita esperar que las vibraciones de los aniones estén vinculadas con variaciones en la polarizabilidad de los cationes.

Cabe recordar aquí que normalmente se habla de la polarizabilidad de los aniones y del poder polarizante de los cationes.

Por otro lado, sabemos que los cationes de metales pesados tales como Ag^+ , Tl^+ , Cd^{++} , Hg^{++} , etc. y que no tienen estructura de gas inerte, ejercen un efecto polarizante más intenso que los aniones del tipo gas inerte de tamaño y carga similares, lo que en los casos que estamos discutiendo puede aplicarse al ión Pb^{++} en comparación con el Ba^{++} .

De lo dicho se desprende que la magnitud más lógica para hacer comparaciones debería ser el poder polarizante del catión, medido por la relación carga/radio, o eventualmente por la relación carga nuclear efectiva/radio, antes que la polarizabilidad del mismo. Ninguna de las dos relaciones da, sin embargo, una representación tan clara y concreta como la que da el valor de la carga nuclear efectiva por sí sola.

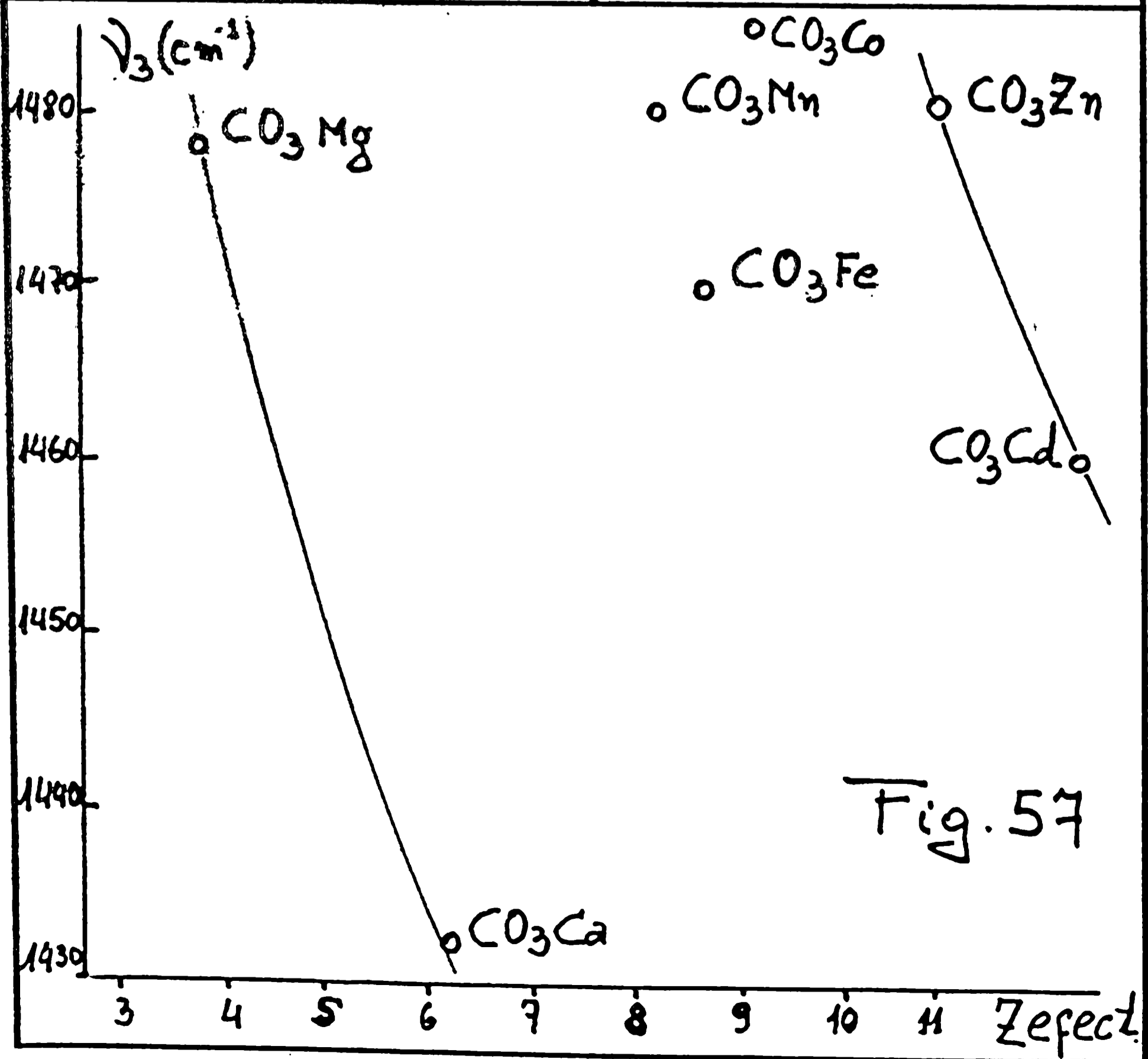
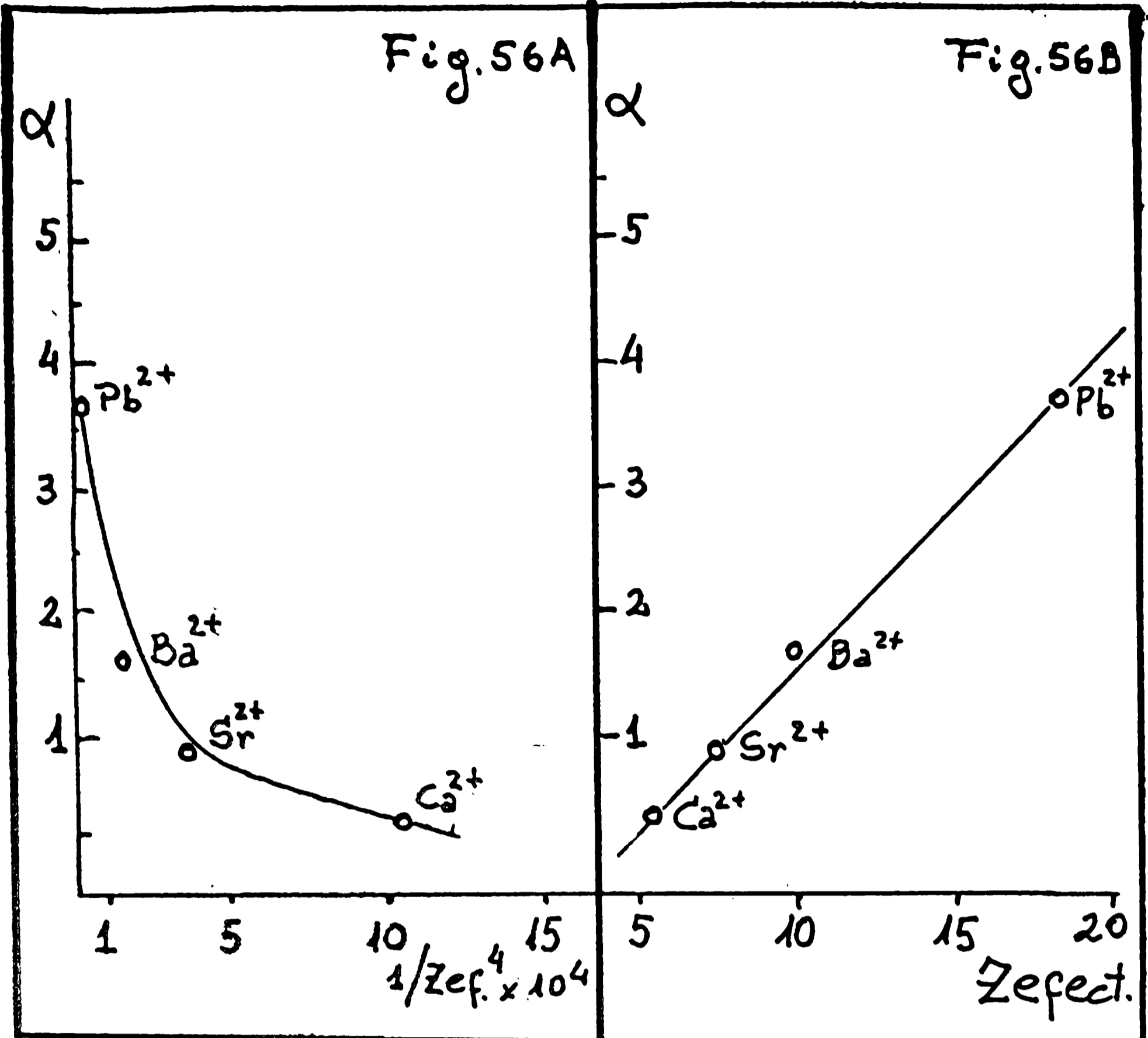
Conviene insistir un poco más acerca del uso de la polarizabilidad, que sin tener una justificación clara da sin embargo una variación gradual de frecuencias al ir pasando del Ca^{++} al Pb^{++}

en la serie de carbonatos (aragonitas).

La teoría cuántica de las polarizabilidades atómicas ¹¹⁷⁾ nos muestra que esta propiedad está en relación inversa a la cuarta potencia de la carga nuclear efectiva. En la Fig. 56 A hemos graficado las polarizabilidades para los iones Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y Pb^{2+} (tomadas de Ketelaar ⁹¹⁾) en función de la cuarta potencia de la inversa de la carga nuclear efectiva. Se puede apreciar que a medida que aumenta el valor de Z_{efect} , disminuye la relación $1/Z_{\text{ef}}$ y aumenta la polarizabilidad del catión. Este hecho se aprecia mejor en la Fig. 56 B, donde se representó directamente la polarizabilidad en función de Z_{efect} . El aumento de las polarizabilidades con la carga nuclear efectiva, que parece sorprendente, pues está en desacuerdo con lo que intuitivamente se espera, está de cualquier manera justificado por la teoría cuántica ya que si bien la cuarta potencia de Z_{ef} aparece en el denominador de las expresiones que dan el valor de la polarizabilidad, el factor preponderante en el aumento de la misma con el número atómico es la sexta potencia del número cuántico principal que aparece en el numerador de las citadas expresiones.

Se ve entonces claramente por qué la polarizabilidad, a pesar de no tener justificación teórica alguna, conduce a un ordenamiento correcto de las frecuencias de los carbonatos y explica también la similitud en la forma de la curva obtenida por Guerchais y Leroy ⁷⁰⁾ y nuestra fig. 53.

De lo expuesto hasta aquí se desprende que la carga nuclear efectiva da buena cuenta de una serie de hechos experimentales y justifica bien los desplazamientos observados en las frecuencias de vibración de ciertos aniones. Sin embargo un estudio más detallado, muestra de inmediato que el problema es mucho más complejo todavía, ya que aparentemente intervienen en él otros factores relacionados con la estructura electrónica de los cationes. En efecto, hasta ahora prácticamente todos los autores que se han ocupado del problema han restringido su atención a unos pocos cationes, fundamentalmente a los alcalinos, alcalino-térreos y al plomo, y es fácil ver que el problema se torna extraordinariamente complejo cuando se consideran otro tipo de iones, especialmente los de transición y tran-



vibración interna.

La consideración de unos pocos casos nos permitirá mostrar de inmediato toda la complejidad del problema:

- a) Los sulfatos anhidros de Cu(II) y Zn(II) que poseen la estructura de la barita y cuya carga nuclear efectiva difiere en sólo 0,5 unidades presentan sin embargo una diferencia de 10 cm^{-1} en los valores del modo ν_1 (1007 cm^{-1} para SO_4Cu y 997 cm^{-1} para SO_4Zn)¹⁶⁹⁾ e inclusive se puede comprobar de inmediato que esos iones se apartan considerablemente de la curva de la Fig.52.
- b) En los sulfatos monohidratados de Mn, Cu, Ni, Co y Zn⁸⁴⁾ se observan también variaciones sin orden lógico.
- c) En los sulfatos heptahidratados de Mg, Ni, y Zn los valores de ν_1 son iguales a pesar de la gran variación de carga nuclear efectiva al pasar del Mg(II) al Zn(II) (6,7 unidades).
- d) El ion sulfato en el sulfato de hafnio ($Z_{\text{ef. Hf}} = 19,4$) debería tener una frecuencia algo menor que el sulfato de circonio ($Z_{\text{ef. Zr}} = 9,3$), mientras que lo que se observa es lo contrario⁴⁾.
- e) En los boratos de lantánidos con estructura de vaterita estudiados por Weir y Lippincott¹⁹⁰⁾ y Laperches y Tarte¹⁰⁰⁾, se observa un aumento constante en las frecuencias de la vibración B-O al pasar del samario al lutecio, mientras que las cargas nucleares efectivas aumentan y los radios iónicos disminuyen en el mismo sentido.
- f) Algo similar se observa en los fosfatos hexagonales (formas de baja temperatura) de los lantánidos⁸⁴⁾; la frecuencia de la vibración P-O aumenta constantemente al pasar del lantano al terbio.
- g) Otro caso de interés se presenta en los carbonatos con estructura de calcita¹⁹⁰⁾, de los que en la Fig.57 hemos representado el modo ν_3 en función del Z efect. de los respectivos cationes. En esta figura se ve claramente que los pares Mg-Ca y Zn-Cd se comportan como era de esperar en esta correlación (disminuye la frecuencia con el aumento de Z efect.); mientras que en el Mn, Fe y Co las variaciones son anómalas ya que el orden

de decrecimiento de frecuencias debería ser $Mn > Fe > Co$. Estas observaciones nos permiten hacer algunas consideraciones de carácter general. En principio, parece ser que la regla enunciada más arriba (aumento de las frecuencias con la disminución de la carga nuclear efectiva del catión) se cumple estrictamente sólo cuando en los cationes están completas las orbitales d y/o f anteriores a los electrones de valencia considerados y cuando no deben perderse ni electrones d ni f para formar el catión.

Obsérvese que el cobre debe perder uno de los electrones $3d$ para formar el ión $Cu(II)$ y que los iones $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$ y $Ni(II)$ tienen respectivamente 5, 6, 7 y 8 electrones d ; con todos estos iones se observan ordenamientos anómalos. Los átomos de hafnio y zirconio pierden electrones d para formar las especies cuadrivalentes, mientras que los átomos de los lantánidos deben perder electrones $4f$ para formar las especies trivalentes. El cinc y el cadmio sólo pierden electrones s para formar los iones bivalentes y tienen la capa d anterior completa, y si bien en este par las variaciones son normales, debe recordarse que el cinc se comporta en forma anómala frente a los alcalino-térreos y al plomo ¹⁹⁰).

CONCLUSIONES: De todo lo discutido resulta evidente que el catión desempeña un papel de importancia en los pequeños desplazamientos que se observan en las frecuencias características de los aniones a los cuales están ligados. El factor más importante parece ser la carga nuclear efectiva del catión, antes que el radio del mismo. Por otro lado, los efectos de masa, si existen, son de muy pequeña magnitud frente al otro factor y la polarizabilidad del catión también puede ser descartada. Aparentemente la estructura electrónica de los cationes puede llegar a introducir modificaciones importantes, cuyo origen y alcances aún no pueden definirse con claridad.

2.- Observaciones acerca de la influencia que ejercen los cationes sobre las vibraciones características de algunos de los tetroxoaniones estudiados.

En lo que sigue se trata de aplicar algunas de las conclusiones de la sección anterior a los tetroxoaniones que fueron obtenidos

y estudiados en este trabajo. Como ya fuera observado en el Cap. I de esta tercera parte, el cambio del catión parece influir sobre la forma y estructura general y sobre la intensidad de los desdoblamientos de las bandas espectrales, aún en los casos en que se mantiene el tipo estructural (compárese p.ej. los espectros del MnO_4K_2 y del MnO_4Ba o del CrO_4K_2 y CrO_4Ba) y de acuerdo con lo discutidos más arriba, el cambio del catión es evidentemente factor importante en los pequeños desplazamientos de las frecuencias de los aniones pertenecientes a sustancias isotópicas.

Vamos a considerar algunos casos en particular para discutir estas cuestiones.

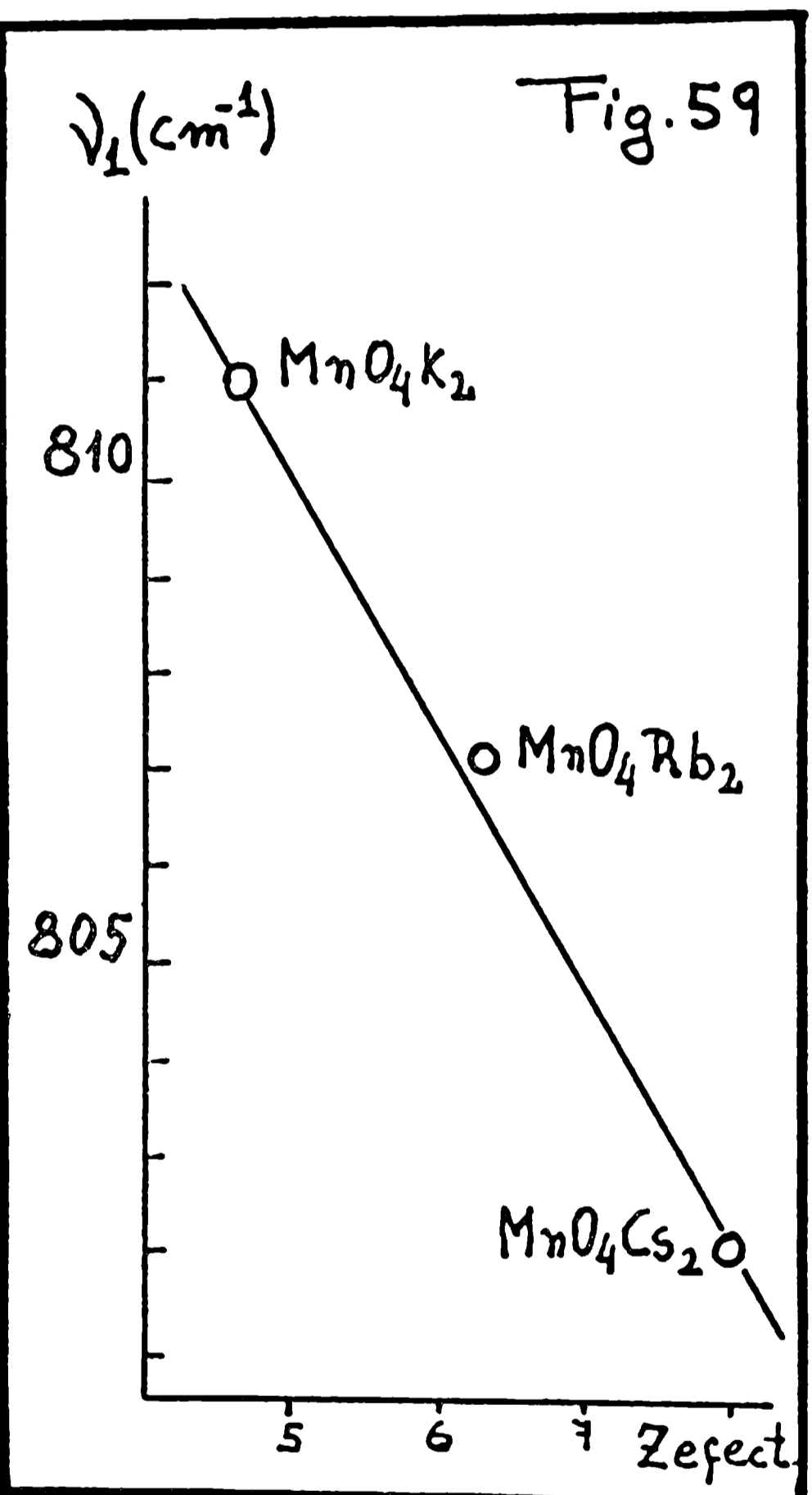
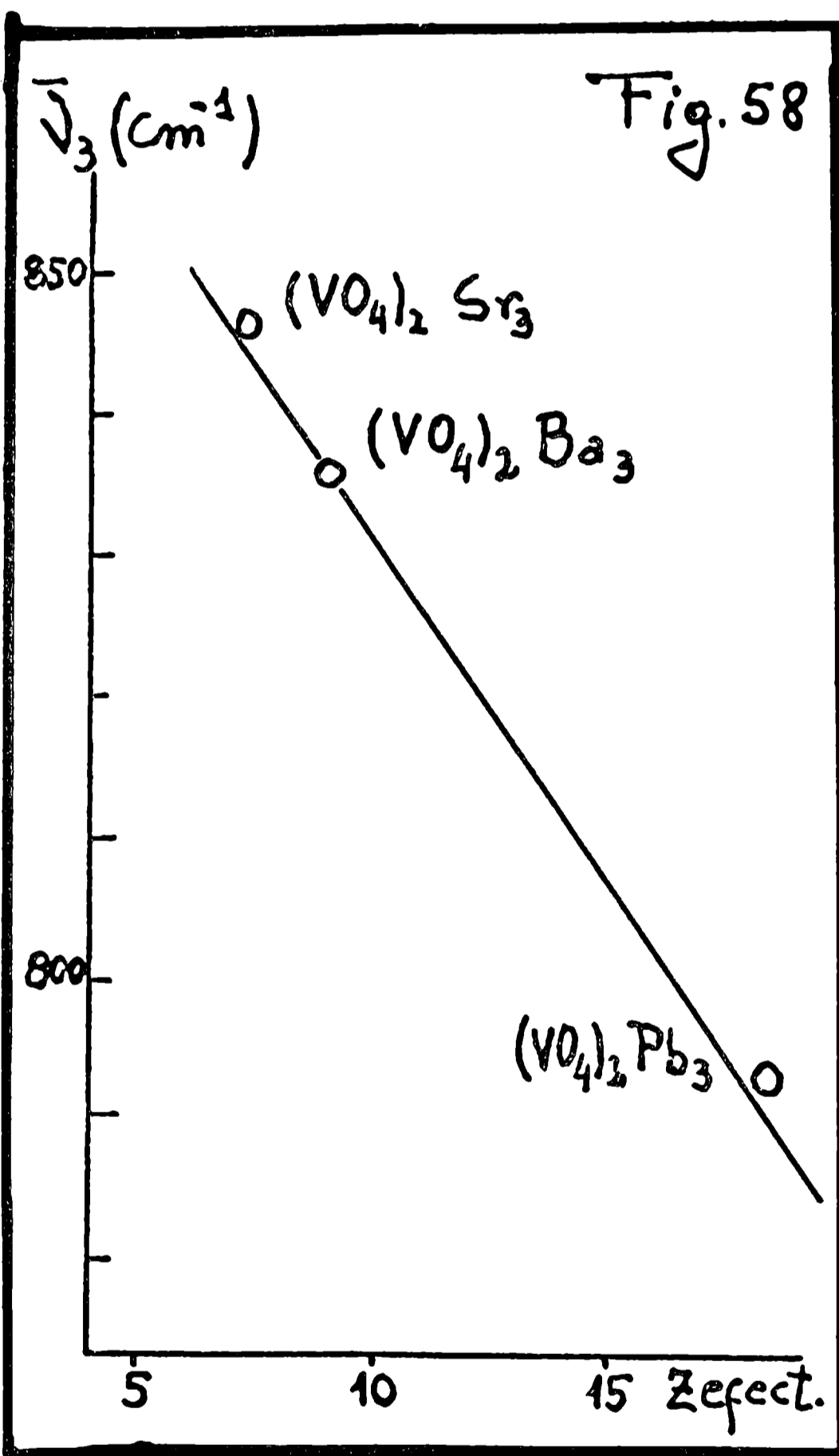
a) Ortovanadatos: Con la serie de ortovanadatos isotópicos de bario, estroncio y plomo, puede hacerse una correlación similar a la realizada con los respectivos carbonatos y sulfatos.

En la Fig. 58, en la que se representaron los valores de $\sqrt{3}$ en función de las cargas nucleares efectivas de los cationes respectivos, se puede ver que también en este caso al aumentar la carga nuclear efectiva del catión hay una disminución en la fuerza del enlace metal-oxígeno.

También se puede comprobar que el par $(\text{VO}_4)_2\text{Ni}_3 - (\text{VO}_4)_2\text{Zn}_3$ no cumple con esta regla puesto que en el caso del Zn, que tiene una carga nuclear efectiva mayor que el Ni, las frecuencias de las bandas del estiramiento V-O son algo mayores.

En el caso de los ortovanadatos con estructura de kiroón se vuelve a presentar la misma anomalía que ya fuera observada para otros compuestos de lantánidos y a la que ya hemos aludido anteriormente: la frecuencia de vibración aumenta al aumentar la carga nuclear efectiva y al disminuir el radio, que es justamente la inversa de lo esperado.

En realidad y si sólo se toma en cuenta la bien definida banda central de esos vanadatos, se observan los siguientes valores: Ce=308; Pr= 809; Nd=805 y Sm= 811 cm^{-1} . Dejando de lado el VO_4Nd , es evidente una cierta tendencia al aumento de frecuencia, aunque de todas formas la variación no es muy notable. Obsérvese que en el caso de los ortovanadatos de estroncio y bario, donde las cargas nucleares efectivas de los cationes varían en 1,7 unidades las frecuencias sufrían un desplazamien-



to de 10 cm^{-1} y aquí, entre el Ce y el Sm, las cargas nucleares efectivas difieren en 2,4 unidades y las frecuencias varían sólo en 3 cm^{-1} y en orden inverso.

Para el caso del VO_4 el valor de $\bar{\nu}_3$ es de 778 cm^{-1} si se supone una asignación de bandas similar a la realizada para el PO_4 (120) esto es: $840 \text{ cm}^{-1} = B_2$ y $748 \text{ cm}^{-1} = E$. Si por el contrario se hace una asignación diferente ($E = 840 \text{ cm}^{-1}$), $\bar{\nu}_3$ toma el valor 827 cm^{-1} , valor que de acuerdo a la tendencia que se observa entre otros compuestos lantánidos, nos parece más correcto, ya que de acuerdo con su radio atómico el itrio se ubica en la región Ho-Er y la tendencia al aumento de frecuencias es en esa misma dirección. En el caso de los boratos de lantánidos el itrio sigue también esa tendencia general, ubicándose precisamente entre el holmio y el erbio (100,190).

b) Cromatos: Observando el modo ν_1 en los pares $\text{CrO}_4\text{K}_2 = \text{CrO}_4\text{Tl}_2$ se puede comprobar una disminución de frecuencias con el aumento de la carga nuclear efectiva del catión y lo mismo se observa para el par $\text{CrO}_4\text{Sr} = \text{CrO}_4\text{Pb}$.

En los cromatos (V) de bario y estroncio, que también son isotípicos, se observa también el mismo fenómeno:

$$\bar{\nu}_3(\text{CrO}_4)_2\text{Sr}_3 = 802 \text{ cm}^{-1} \quad (Z_{\text{ef. Sr}} = 7,3)$$

$$\bar{\nu}_3(\text{CrO}_4)_2\text{Ba}_3 = 794 \text{ cm}^{-1} \quad (Z_{\text{ef. Ba}} = 9,0)$$

c) Mangantatos: En los mangantatos (VI) de potasio, rubidio y cesio también se produce una disminución sistemática de la frecuencia del modo ν_1 al aumentar la carga nuclear efectiva del catión, como puede verse en la Fig. 59. Se aprecia que los cambios de las frecuencias son muy pequeños, pero sin embargo la variación es sistemática.

d) Permanganatos: En los permanganatos se presenta inesperadamente una situación muy llamativa, puesto que se pudo observar que los diversos cambios de catión no introducen variaciones apreciables en las frecuencias de estiramiento.

Recientemente se determinaron en forma completa (139) los valores de todas las vibraciones del ión MnO_4^- encontrándose las siguientes cifras:

$$\nu_1 = 844 \quad \nu_2 = 335 \quad \nu_3 = 910 \quad \nu_4 = 407 \text{ cm}^{-1}$$

Se pudo ver de inmediato que para los distintos permanganatos que hemos estudiado, a pesar de las notables diferencias en las cargas nucleares efectivas de los distintos cationes empleados, las diferencias de frecuencia, si existen, para los modos ν_1 y ν_3 son mínimas. Esto puede verse si comparamos p.ej. los valores observados para el modo ν_1 en los diversos permanganatos estudiados:

potasio	= 841 cm^{-1}
rubidio	= 842 cm^{-1}
cesio	= 840 cm^{-1}
plata	= 805 cm^{-1}
amonio	= 841 cm^{-1}
cobre	= 838 cm^{-1}
magnesio	= 839 cm^{-1}
cinc	= 839 cm^{-1}
níquel	= 837 cm^{-1}
cadmio	= 839 cm^{-1}
bario	= 840 cm^{-1}
estroncio	839 cm^{-1}

Dejando ^{de lado} el permanganato de plata, ya discutido previamente, en los demás casos no hay variaciones apreciables de frecuencia, y todos los valores oscilan entre 837 y 842 cm^{-1} .

Este hecho tal vez pueda atribuirse a una menor tendencia de deformación del anión por efectos del catión. A este respecto cabe recordar que de todos los tetroxometalatos incluidos y comparados en la Fig. 50, el anión permanganato es el que muestra el valor más elevado de frecuencia de estiramiento metal-oxígeno, lo que evidencia una mayor fuerza de enlace, cuando se lo compara con los otros aniones y de esto podría inferirse una mayor resistencia a experimentar los efectos creados por cargas externas.

APENDICE ICálculo de las cargas nucleares efectivas

Para el cálculo de la carga nuclear efectiva que actúa sobre un electrón determinado de la corteza de un átomo o ión, se emplean corrientemente las reglas de Slater^{165,166)}, calculando el apantallamiento efectivo (S) que ejercen todos los demás electrones de un átomo o ión sobre el electrón considerado y haciendo luego la diferencia $Z-S$.

En 1964, Burns³²⁾ presentó un nuevo conjunto de constantes de pantalla obtenidas por comparación directa de las funciones analíticas apropiadas con las funciones de onda de Hartree-Fock que fueron calculadas previamente. Estas constantes de pantalla se suponen válidas hasta valores de $Z \leq 70$. Burns presentó dos conjuntos de valores: uno para funciones de onda del tipo del átomo de hidrógeno y otra para una función de ondas exponencial del tipo de las orbitales de Slater.

Como lo demostrara recientemente Golebiewski⁶⁵⁾ los valores de las constantes de pantalla propuestas por Burns permiten obtener mejores resultados que los que se obtienen con otros métodos o conjuntos de constantes de pantalla propuestas por otros autores. Por ese motivo todos los valores de cargas nucleares efectivas usadas en este trabajo fueron calculados empleando las constantes de pantalla, tabuladas por Burns, para la función de ondas exponencial.

En la Tabla AI se reúnen las cargas nucleares efectivas para una serie de especies con las que se trabajó durante este estudio.

TABLA AICargas nucleares efectivas para diversas especies

<u>Especie</u>	<u>Z</u>	<u>Z efect.</u>
Azufre (VI)	16	7,90
Bario (II)	56	9,00
Berilio (II)	4	2,20
Cadmio (II)	48	12,30
Calcio (II)	20	5,60
Cario (III)	58	10,60
Cesio (I)	55	8,00

Tabla A1 (cont.)

<u>Especie</u>	<u>Z</u>	<u>% efecto</u>
Cloro (VII)	17	8,90
Cobalto (II)	27	9,10
Cobre (II)	29	10,10
Cromo (III)	24	8,45
Cromo (IV)	24	8,80
Cromo (V)	24	9,15
Cromo (VI)	24	9,50
Estroncio (II)	38	7,30
Fósforo (V)	15	6,90
Hafnio (IV)	72	19,40
Hierro (II)	26	8,60
Hierro (VI)	26	10,80
Iodo (VII)	53	17,30
Itrio (III)	39	8,30
Lantano (III)	57	10,00
Litio (I)	3	1,20
Magnesio (II)	12	3,90
Manganeso (II)	25	8,10
Manganeso (V)	25	9,80
Manganeso (VI)	25	10,15
Manganeso (VII)	25	10,50
Molibdano (VI)	42	10,50
Neodimio (III)	60	11,80
Níquel (II)	28	9,60
Ósmio (VIII)	76	23,30
Plata (I)	47	11,30
Plomo (II)	82	18,20
Potasio (I)	19	4,60
Praseodimio (III)	59	11,20
Ranio (VII)	75	22,30
Rubidio (I)	37	6,30
Rutenio (VIII)	44	12,50
Samario (III)	62	13,00
Sodio (I)	11	2,90

Tabla A1 (cont.)

<u>Especie</u>	<u>Z</u>	<u>Z_{efect}</u>
Talio (I)	81	17,20
Tecnecio (VII)	43	11,50
Titanio (IV)	22	7,50
Tungsteno (VI)	74	21,30
Vanadio (V)	23	8,50
Xenon (VIII)	54	18,30
Zinc (II)	30	10,60
Zirconio (IV)	40	9,30

APENDICE II

Los espectros de IR de los sulfatos de plata y de talio (I)

A pesar de la existencia de un número grande de trabajos en los que se han estudiado los espectros de IR de numerosos sulfatos⁸⁹⁾ no deja de ser llamativo el hecho de que en la literatura no se encontraran datos referentes a las respectivas sales de talio(I) y plata, salvo los correspondientes a este último para la zona de bajas frecuencias ($700-400 \text{ cm}^{-1}$)¹¹⁴⁾; Resultaba interesante obtener datos sobre las vibraciones de estiramiento S-O en estas sales, para poderlos incluir en algunas correlaciones que se efectuaron (ver cap. IV, tercera parte).

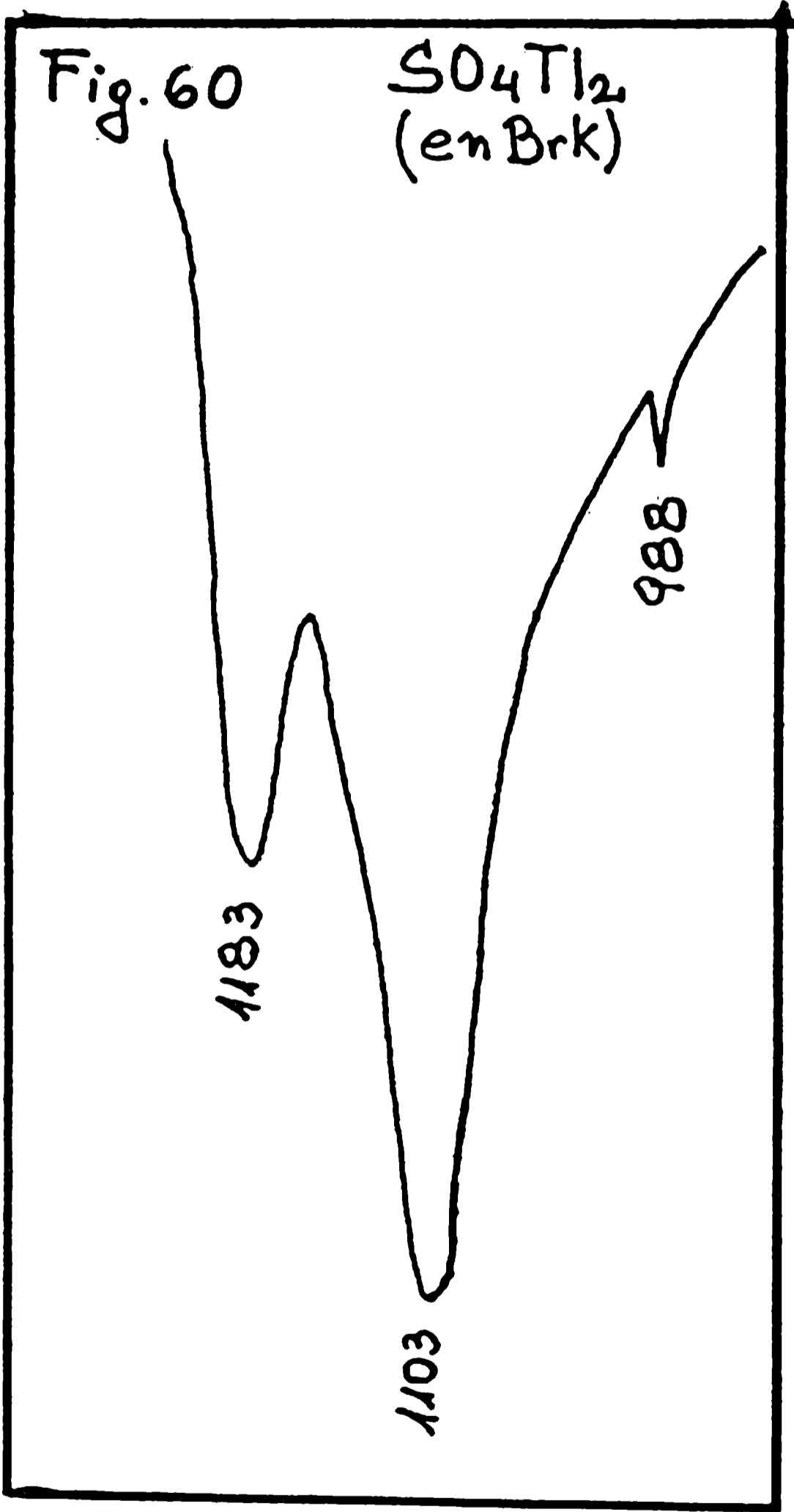
Para obtener los espectros se emplearon reactivos comerciales de pureza analítica, siendo de destacar que muestras de diferente origen dieron idénticos resultados.

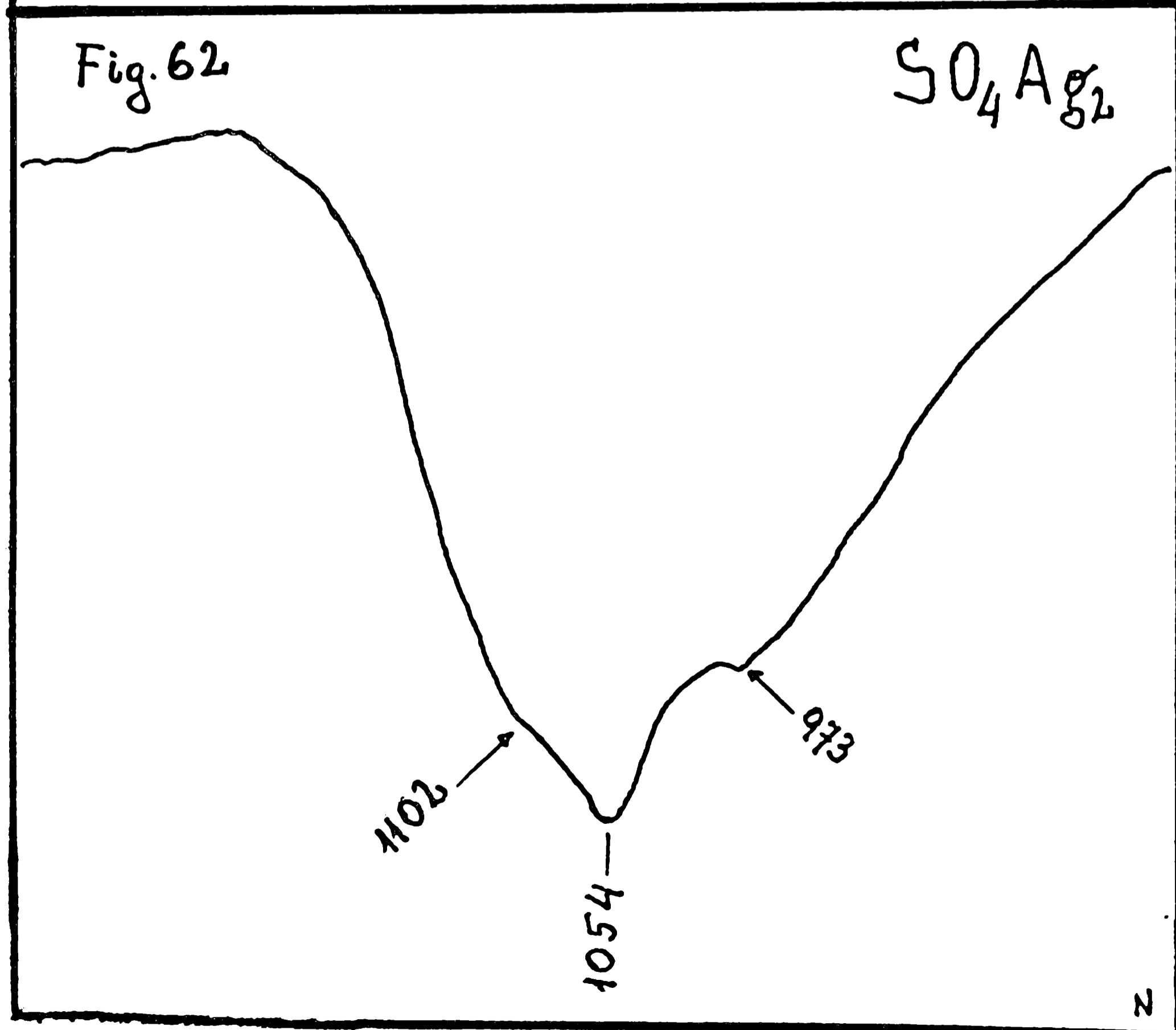
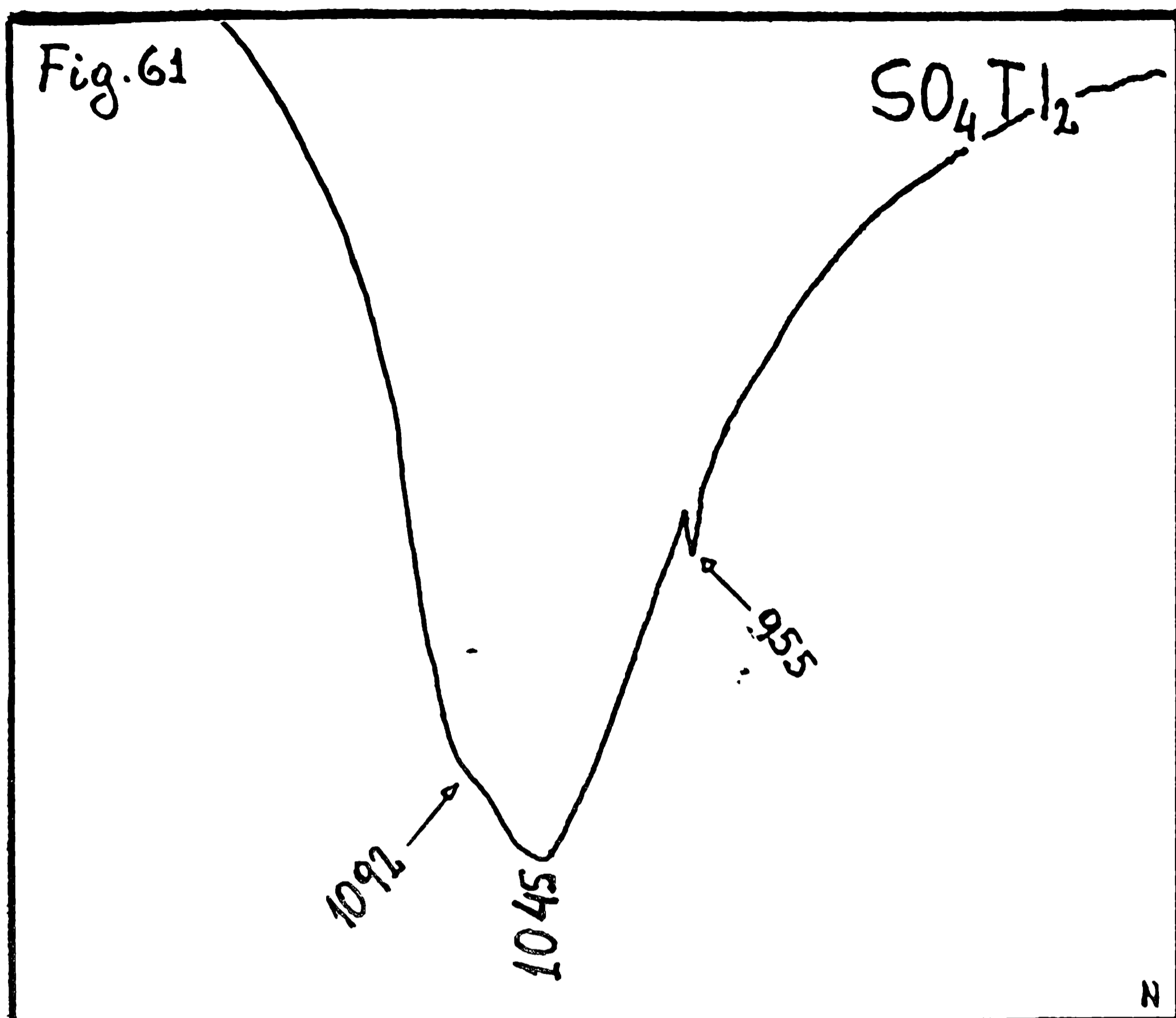
1) Influencia de la técnica de preparación de muestras para obtener los espectros.

Como en otros casos cuando se obtenían los espectros empleando la técnica de pastillas de KBr, se observaban cambios notables en la forma y posición de las bandas al transcurrir el tiempo, obteniéndose finalmente el mismo espectro para ambas sales. En la Fig. 60 se muestra el espectro del SO_4Tl_2 obtenido en esas condiciones; evidentemente los fenómenos observados son debidos a un rápido intercambio en la pastilla, como fue observado también con otros compuestos durante este estudio (p.ej. CrO_4Ag_2 , $\text{CrO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, permanganatos, etc.). Aparentemente, el espectro que se obtiene como resultado de ese intercambio es debido a iones sulfato "aislados" en una matriz de KBr por lo que, según la Fig. 60, la simetría de los sitios ocupados no debe ser mayor que C_{3v} , ya que se observan dos bandas (1183 y 1103 cm^{-1}) atribuibles al modo ν_3 y una, en 988 cm^{-1} , atribuible a ν_1 . Cuando se trabajaba con la técnica de suspensiones en Nujol, por el contrario, podían obtenerse espectros diferentes y perfectamente reproducibles para ambas sustancias.

1i) Discusión de los espectros:

a) Sulfato de plata: Dado que el sulfato de plata es ortorrómbico con grupo espacial D_{2h}^{24} y Och_0 , fórmulas de SO_4Ag_2 por celda





unidad ⁸²⁾ y es isomorfo con el SO_4Na_2 ²⁰¹⁾; los iones sulfato deben ocupar en el cristal sitios de simetría D_2 , por lo que se espera que se activen sólo las tres componentes (B_1 , B_2 y B_3) de las especies F_2 ¹⁶⁹⁾

Lo dicho puede verse claramente en la Fig. 62 en que aparecen las tres componentes del modo γ_3

Este espectro aparece también mejor definido y resuelto que el publicado para el SO_4Na_2 ¹⁶⁹⁾ lo que era de esperar debido al aumento de la carga nuclear efectiva del catión; e incluso se puede observar un desplazamiento hacia la zona de menores frecuencias en el caso de la plata, de acuerdo a lo discutido en el capítulo IV de la tercera parte.

Miller y col. ¹¹⁴⁾ que estudiaron esta sal en la zona del BrK encontraron una sola banda, en 588 cm^{-1} , asignable al modo γ_4 , lo que no deja de ser llamativo puesto que aquí también podía esperarse un desdoblamiento en tres componentes.

b) Sulfato de talio: Esta sal es isotípica con varios de los compuestos estudiados, ya que su grupo espacial es D_{2h}^{16} con cuatro fórmulas de SO_4Tl_2 por celda unitaria ^{64,69)}. Como en los otros casos, tampoco aquí logra observarse en forma total el desdoblamiento esperado para γ_3 . En la Fig. 61 se ve una banda centrada en 1045 cm^{-1} y una inflexión en 1092 cm^{-1} , que corresponden sin duda a dos de las tres componentes esperadas para el modo γ_3 . La banda en 955 cm^{-1} pertenece con seguridad al modo γ_1

APENDICE IIIDeterminación de los datos cristalográficos del VO_4Sm

Como ejemplo típico de la determinación de los datos cristalográficos usuales se mostrará en detalle el procedimiento seguido durante el estudio del ortovanadato de samario.

1.- Obtención del diagrama de polvo y corrección de los valores hallados para los espaciados interplanares.

El diagrama de polvo que se registró en la forma usual, empleando la radiación K_{α} del cobre, entre 22 y 55° (2θ) se reproduce en la Fig. 63. Este gráfico representa las intensidades de las reflexiones en función del ángulo 2θ barrido.

Por medio de la ecuación de Bragg, que figura tabulada ⁸⁸⁾ (las tablas grafican los espaciados d en función del ángulo 2θ) se calcularon los espaciados interplanares d que corresponden a cada una de las líneas observadas en el diagrama de polvo.

En la Tabla A2 - A están reunidos esos valores.

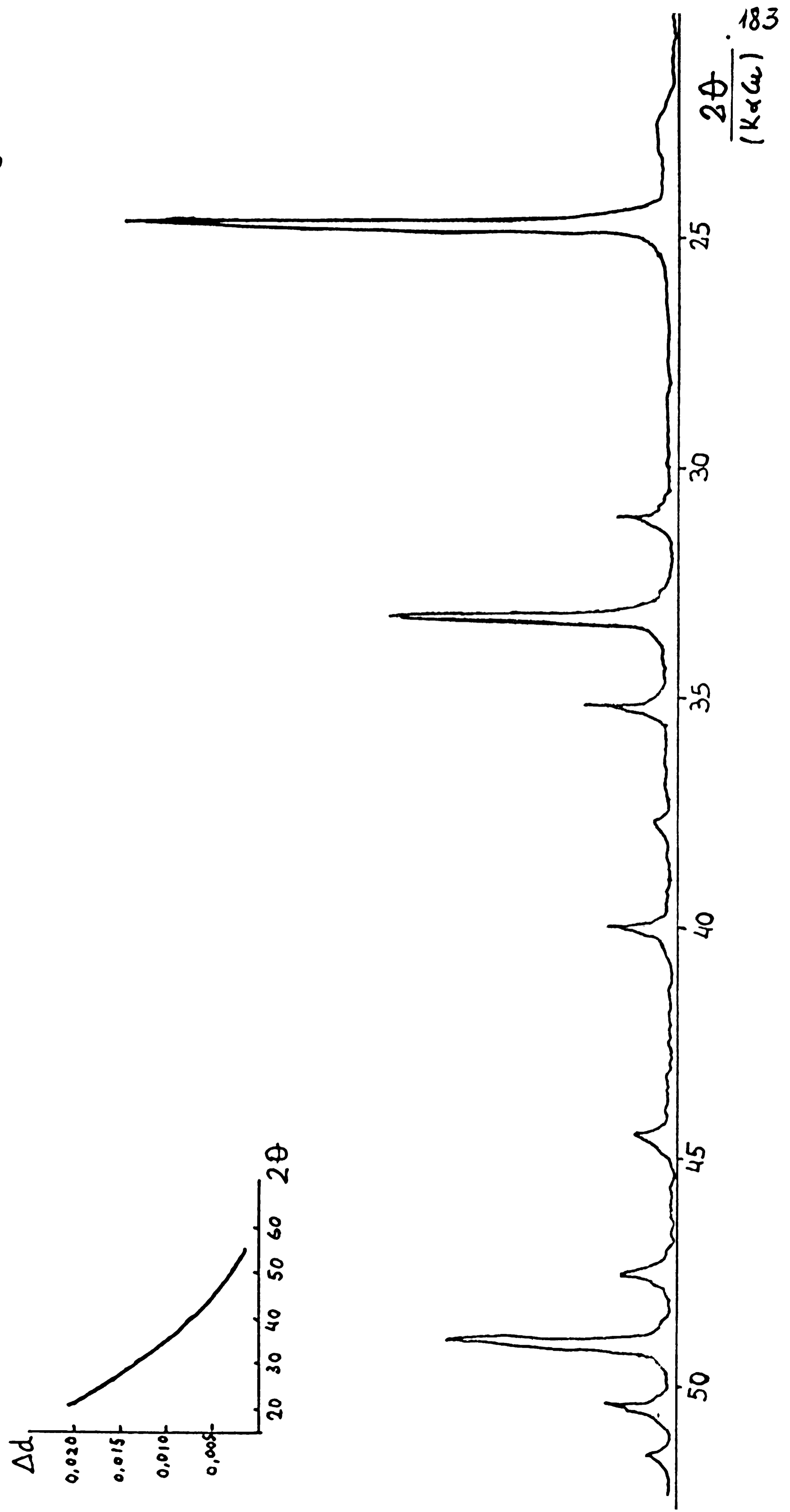
TABLA A 2

A	B	C
Valores de los espaciados d observados	Valores de d corregidos (ver texto)	I/I_0 observados
3,598	3,620	100
2,871	2,884	9
2,695	2,713	62
2,553	2,564	13
2,383	2,391	1
2,253	2,260	11
2,034	2,040	7
1,9120	1,916	8
1,857	1,861	43
1,809	1,812	10

Para corregir esos valores d se registró, en las mismas condiciones experimentales que las usadas para el VO_4Sm , el diagrama de

v045m

Fig. 63



de polvo del ClNa y con los datos obtenidos de este diagrama se construyó la curva que se muestra en la parte superior izquierda de la Fig. 63. En la misma se graficaron las diferencias (Δd) entre los valores leídos y los valores verdaderos de los espaciados del ClNa (estos últimos se tomaron de la correspondiente ficha ASTM) en función del ángulo 2θ .

Con esta curva se corrigieron los valores de los espaciados d del VO_4Sm (ver Tabla A2-B). Es de hacer notar que este método de corrección da resultados excelentes, como pudo comprobarse en diversas circunstancias, aunque habitualmente se aconseja emplear la técnica del standard interno ¹¹⁾ que consiste sencillamente en mezclar la muestra en estudio con una sustancia patrón (p.ej. ClNa) y obtener el diagrama de esa mezcla, para luego efectuar las correcciones en la misma forma recién descrita. Como ya se dijo oportunamente, en este caso particular no fue empleada la técnica del standard interno para no impurificar la pequeña cantidad de muestra de que se disponía.

2.- Intensidades relativas de los picos.

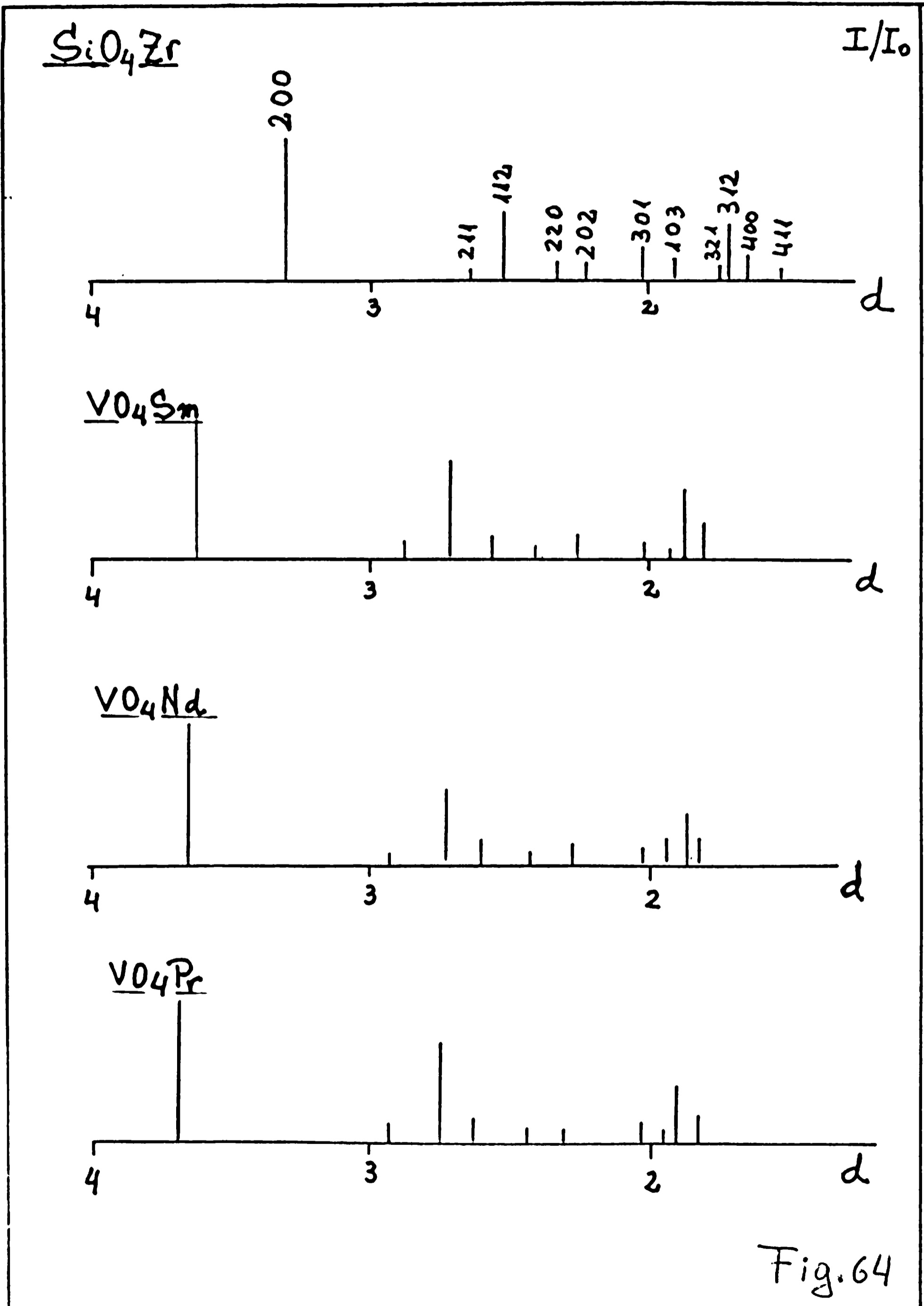
Se determinaron como ya quedó dicho más adelante, midiendo la altura de los picos y asignando el valor 100 a la reflexión más intensa. Estos valores se incluyen en la Tabla A2-C.

3.- Indiciado de los picos; (y determinación de los parámetros de la celda unidad):

Para asignar índices de Miller a las diversas reflexiones, se empleó el método comparativo. En principio, se buscan sustancias cuyas estructuras cristalinas sean conocidas y que se supone puedan ser isotípicas con la que se está estudiando, teniendo en cuenta factores tales como la similitud en la fórmula química, tamaño y simetría de los iones, etc.

En este caso particular pudo verse de inmediato que el diagrama de polvo del VO_4Sm resultaba muy similar al del zircón (SiO_4Zr : tetragonal, grupo espacial D_{4h}^{19} , $Z=4$).

En la Fig. 64 se graficaron las intensidades de los picos observados en el diagrama de polvo, en función de los espaciados interplanares correspondientes, para ambas sustancias (los datos del SiO_4Zr fueron tomados de la correspondiente ficha ASTM), y como puede verse estos diagramas resultan muy similares, tanto en la distribución como en las intensidades relativas de las diversas líneas.



En la misma Fig. 64 se incluyeron también los diagramas correspondientes a los ortovanadatos de neodimio y praseodimio para mostrar la gran analogía que existe entre los tres vanadatos y también de los dos últimos con el zircón.

A las líneas del SiO_4Zr se les colocaron los correspondientes índices de Miller; y como puede verse, a la primera línea que es la más intensa, le corresponde el índice 200. Por lo tanto, suponiendo que el VO_4Sm posee la misma estructura se le puede asignar, en principio, el mismo índice a la primera de sus líneas. Esta línea se puede utilizar entonces para calcular el valor del parámetro a de la celda unitaria tetragonal. Para ello se emplea la ecuación parametral que corresponde a ese sistema cristalino ^{11, 11)}:

$$\frac{d_{hkl}^2}{a^2} = \frac{1}{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

y como para el índice 200, $k=l=0$ y $h=2$, la ecuación queda reducida a la siguiente:

$$2 d_{200} = a = 2 \times 3,62 = \underline{7,24 \text{ \AA}}$$

Por otro lado, como en el diagrama del zircón no existe ninguna línea de índices 001, que permita calcular el valor del parámetro c , se debe seleccionar alguna otra línea típica para hacer ese cálculo. Las dos más adecuadas son la 112 y la 312 que son bastante intensas y por lo tanto fáciles de ubicar en ambos diagramas (zircón y VO_4Sm). De estas dos líneas conviene elegir la que posee el valor de d más pequeño, ya que en la zona de ángulos mayores (d y 2θ son inversamente proporcionales) el error que se comete en las medidas de los espaciados es menor ¹¹⁾.

Aplicando nuevamente la ecuación parametral tendremos:

$$d_{312}^2 = \frac{1}{\frac{9+1}{(7,24)^2} + \frac{4}{c^2}} \quad (d_{312} = 1,861)$$

y despejando de esta ecuación tendremos, $c = \underline{6,40 \text{ \AA}}$

Conocidos estos valores de a y c se puede intentar seguidamente indiciar las líneas restantes del diagrama, para ello se emplea directamente la ecuación paramétrica y se calculan los valores de d para cada conjunto de índices (en este caso: 211, 112, 220, 202, etc.) y se los compara con los obtenidos experimentalmente. En la Tabla XIII (segunda parte Cap. I) se puede ver esa comparación y como puede apreciarse la concordancia es muy buena.

De paso conviene hacer notar que en algunos casos resulta más difícil indiciar todo un diagrama por comparación directa con otros. En esos casos se prueba con distintos conjuntos de valores de hkl hasta obtener la mejor concordancia posible. Por supuesto, si previamente se tiene idea de cuál es el probable grupo espacial, las reglas de extinción permiten seleccionar más rápidamente los conjuntos de valores adecuados.

4.- Determinación del contenido de la celda unitaria.

Para determinar cuántas fórmulas de VO_4Sm existen en la celda unitaria, debe conocerse el volumen de la misma y la densidad del compuesto.

En este caso:

densidad determinada por piconometría
en benceno = $5,22 \text{ g/cm}^3$

Volumen celda = $a^2 \cdot c = 335,488 \text{ \AA}^3$

Con estos datos y sabiendo que :

$$\text{densidad} = \text{masa/volumen} = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N}$$

donde: Z = número de fórmulas por celda
 M = peso molecular
 V = volumen de la celda
 N = Número de Avogadro

y despejando, Z resulta igual a $3,85 \approx 4$.

Conociendo el valor de Z se puede calcular la densidad del VO_4Sm y compararla con la hallada experimentalmente, en este caso resultó:

densidad calc. = $5,250 \text{ g/cm}^3$

5.- Determinación del grupo espacial:

Dado que el índice del diagrama del VO_4Sn puede hacerse perfectamente en base a los datos del SiO_4Zr y como los respectivos diagramas son muy semejantes y perfectamente comparables, puede concluirse que ambas sustancias son isotípicas y por lo tanto deben poseer el mismo grupo espacial.

Sin embargo, y como se hizo en el caso más general cuando no todos los índices pueden asignarse por comparación directa, se trató de confirmar el grupo espacial, verificando si los índices asignados a las diferentes líneas del diagrama cumplen con las reglas de extinción del grupo espacial propuesto.

Para este caso, las condiciones impuestas son las siguientes:

$$hkl = h+k+l = 2n$$

$$hk0 = h, (k) = 2n$$

$$0kl = (k+l = 2n)$$

$$hkl = (l=2n); 2h+l = 4n$$

Esto significa que la suma de cualquier conjunto de índices hkl debe ser un número par; que para el caso $l=0$, h y k sólo pueden ser números pares; que cuando $h=0$ la suma $k+l$ debe ser par y cuando $h=k$, l debe ser par y la suma $2h+l$ debe tomar dos veces el valor de l .

Como se puede comprobar de inmediato los índices asignados al VO_4Sn cumplen con todas estas condiciones.

APENDICE IV

Métodos analíticos empleados

A continuación se hará una breve descripción de los métodos que fueron usados para efectuar el análisis químico de las muestras preparadas en este trabajo. En general, se emplearon métodos standard perfectamente estudiados y detallados en la literatura pertinente lo que nos exime de comentarios muy extensos.

1) Determinación del poder oxidante (expresado como oxígeno activo):

Se empleó el método yodométrico ¹⁴³⁾, disolviendo las muestras en solución ácida de IK y titulando el yodo liberado con solución valorada de tiosulfato de sodio (0,1000 N). Como indicador del punto final se empleó una solución de engrudo de almidón, para valorar el tiosulfato se empleó el IO_3K como patrón primario.

2) Determinación de vanadio:

a) Determinación volumétrica: ¹⁶²⁾ Una cantidad pesada de muestra (0,1 - 0,2 g) se disuelve en SO_4H_2 6M; se agregan 2-3 g de sulfito de sodio sólido y se calienta a ebullición hasta eliminar completamente todo el SO_2 . La solución resultante, aún caliente, se titula con MnO_4K 0,1 N (o eventualmente 0,01 N) hasta aparición y persistencia de coloración rosada.

b) Determinación colorimétrica: ^{19,20)} Este método resultó muy adecuado para determinar pequeñas cantidades de vanadio. En el mismo, el vanadio (V) se reduce cuantitativamente a vanadilo por ebullición con EDTA en medio acético y luego se mide la absorbancia del complejo en 588 m μ . El detalle del procedimiento es el siguiente:

1) Preparación de la curva patrón: transferir cantidades de una solución patrón de vanadato conteniendo 0,0; 0,10; 0,20... 10 mg de vanadio a un Erlenmeyer de 100 ml. Completar el volumen hasta 10 ml por adición de agua destilada. Añadir 3 ml de solución de EDTA 0,1 N, 2 ml de ácido acético glacial y llevar a ebullición durante 10 minutos. Enfriar y neutralizar con NaOH. Enrasar en un matraz aforado de 10 ml, homogeneizar

La solución y medir su absorbancia.

ii) Aplicación a la muestra: La solución neutra del vanadato se trata de la misma manera que el patrón. El gráfico mg V/ml. vs. absorbancia construido con el patrón sirve para leer directamente los mg de vanadio que contiene la muestra problema. Los mejores resultados se obtienen con muestras cuyo contenido en vanadio oscile entre 0,2 - 0,7 mgV/ml.

3).- Determinación de cromo: 156)

La muestra pesada se disuelve en HCl diluido y luego se agrega NaOH sólido hasta alcalinidad. Se agregan 10 ml de H_2O_2 de 10 volúmenes y se calienta a ebullición. La solución se deja enfriar y luego se agregan unos ml de solución 0,2 M de IK y onseguida se acidifica agregando HCl 6 M. Se deja unos instantes de reposo en un lugar oscuro y al abrigo del aire y el yodo liberado se titula con $S_2O_3Na_2$ 0,1000 N.

4).- Determinación de manganeso: 143,162)

Se pesan aproximadamente 0,1000 g de muestra y se los disuelve en ClH 12 N. Se lleva a seco sobre baño de agua y luego se agrega 1 ml de NO_3H concentrado y se vuelve a llevar a seco. El tratamiento con NO_3H se repite otras dos veces y por último el residuo se disuelve en 50 ml de NO_3H 6 M caliente. Se lleva a un matraz de 250 ml y se enrasa con agua destilada. Se toma una alícuota de 10 ml y se vierte en un Erlenmeyer que contiene 200 ml de agua; se agregan 5 ml de NO_3H concentrado, 6 ml de solución 0,1 N de NO_3Ag y 2 g de $S_2O_8K_2$. Se calienta a ebullición durante 3 minutos. Se enfría rápidamente y se valora el permanganato obtenido con solución patrón de arsenito de sodio.

El título del arsenito se determina empleando una muestra con contenido conocido de manganeso a la que se somete a los mismos tratamientos que la muestra problema.

5).- Determinación de potasio: 150)

La muestra pesada se disuelve ^{en} ClH diluido y se trata con H_2O_2 (en el caso de un manganato). Se concentra lentamente hasta reducir el volumen a 30 ml. Se agrega 1 ml de ácido perclórico al 60% y se evapora hasta aparición de humos blancos y densos; en ese momento se agregan

20 ml de agua y 1 ml más de ClO_4H al 60%. Se vuelve a calentar hasta aparición de humos blancos. Se enfría la solución a 40°C y luego se le agregan 15 ml de etanol saturado de ClO_4K y que contenga 0,2% de ClO_4H . Se deja en reposo durante 30 minutos y luego se filtra a través de una placa G3. Se lava el precipitado varias veces con la misma solución alcohólica que se empleara antes y por último se seca dos horas en estufa a 120°C . Pesar como ClO_4K .

6) Determinación de calcio: ¹⁴³⁾ La muestra pesada, se disuelve en ClH 6N y se lleva a 270 ml. Calentar la solución y agregar 30 ml de ácido oxálico 0,5 N. Digerir 5 minutos sobre baño de agua. Enfríar rápidamente a 25°C y agregar amoníaco 6 N, gota a gota hasta viraje de heliantina. Digerir una hora sobre baño de agua. Filtrar a través de un crisol de Gooch tarado y lavar varias veces con oxalato de amonio 0,01 N y por último con agua fría. Secar durante dos horas en estufa a $105-110^\circ\text{C}$, pesar como $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

7) Determinación de estroncio: ¹⁶²⁾ A la solución neutra conteniendo una cantidad pesada de muestra se agrega un ligero exceso de ácido sulfúrico diluido y luego un volumen igual de etanol. Agitar y dejar una noche en reposo. Filtrar a través de un papel de poro fino y lavar varias veces con una solución alcohólica al 50% que contenga unas gotas de ácido sulfúrico y finalmente con etanol puro. Secar y calcinar durante una hora a 900°C . Pesar como SO_4Sr .

8) Determinación de bario:

a) Determinación gravimétrica: ¹⁶²⁾ La muestra pesada, débilmente ácida en clorhídrico, se lleva a 200-300 ml. Se agrega un ligero exceso de SO_4H_2 diluido y se deja en reposo durante una hora sobre baño de agua. Filtrar sobre papel de poro fino y lavar varias veces con solución sulfúrica al 0,5% y finalmente con agua caliente. Secar y calcinar una hora a 1000°C . Pesar como SO_4Ba .

b) Determinación volumétrica: ¹¹²⁾ Este método resulta muy adecuado cuando deben realizarse muchas determinaciones de bario o para seguir en forma rápida la marcha de una reacción.

El método es menos exacto que el anterior pero de todas maneras con un poco de práctica pueden obtenerse resultados con un error menor del 1%.

El método se basa en titular el contenido en bario de una solución empleando una solución valorada de sulfato de potasio o amonio y empleando como indicador rodizonato de bario.

Preparación del indicador: en 20 ml de agua se disuelven 40 mg de rodizonato de sodio y se agregan 0,1 g de Cl_2Ba disueltos en un pequeño volumen de agua. El precipitado de color pardo rojizo se centrifuga y se lava con un poco de agua y luego con etanol. Seguidamente se le agregan 5 ml de etanol absoluto y 1 ml de ClH concentrado y se lo calienta durante algunos minutos sobre baño de agua hasta que el color pase de pardo a escarlata. Se centrifuga nuevamente y se separa la solución sobrenadante. Por último se suspende el precipitado en 250 ml de etanol.

Como reactivo titulante se emplea una solución 0,02 N de sulfato de amonio, preparada por pesada y que contenga un 50% en volumen de etanol.

Técnica: 10 ml de solución problema se acidifican con unas gotas de ClH 2N, se agregan 5 ml de etanol y 0,5 ml de indicador. Desde la bureta se va agregando la solución de sulfato de amonio hasta desaparición del color rosado. Cerca del punto final el reactivo se debe agregar muy lentamente y agitando vigorosamente.

9.) Determinación de plomo: 162) La muestra pesada se disuelve en ClH y luego se agrega un ligero exceso de SO_4H_2 . Calentar hasta observar el desprendimiento de humos blancos y densos de SO_3 . Dejar enfriar y filtrar a través de una placa G3. Lavar con solución sulfúrica al 10% y finalmente con etanol al 50%. Secar en estufa a 110°C durante 2 horas. Pesar como SO_4Pb .

BIBLIOGRAFIA

- 1.- H. Abbad y L. Rivoir: *Anales Soc. Esp. Fis. y Quim.*: 43, 831 (1947)
- 2.- D. M. Adams y J. B. Raynor: "Advanced Practical Inorganic Chemistry".-Wiley, 1965.
- 3.- H. H. Adler: *Am. Mineralogist*: 49, 1002 (1964)
- 4.- H. H. Adler: *Am. Mineralogist*: 50, 1553 (1965)
- 5.- H. H. Adler y P. F. Kerr: *Am. Mineralogist*: 48, 124 (1963)
- 6.- H. H. Adler y P. F. Kerr: *Am. Mineralogist*: 48, 839 (1963)
- 7.- H. H. Adler y P. F. Kerr: *Am. Mineralogist*: 50, 132 (1965)
- 8.- R. T. Agladze y I. G. Berikashvili: *Soobsheniya Akad. Nauk Gruzin SSR* 10, 275 (1949).
CA : 46, 9001 h (1952).
- 9.- A. L. Allred y E. G. Rochow: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5, 264, 269 (1953)
- 10.- L. V. Azarof: "Introduction to Solids".-Mc. Graw Hill, 1960.
- 11.- L. V. Azarof y M. J. Duerger: "The Powder Method in x-Ray Crystallography".-Mc. Graw Hill, 1953.
- 12.- H. G. Bachmann: *Neues Jahrb. Mineral. Monatsk.* 9/10, 209 (1953)
CA: 48, 4230 d (1954)
- 13.- C. J. Ballhausen y H. B. Gray: "Molecular Orbital Theory".-Benjamin, 1964.
- 14.- D. Balz y K. Plieth: *Z. Elektrochem.* 59, 545 (1955)
- 15.- E. Banks y K. L. Jamarajs: *Inorg. Chem.* 4, 78 (1965)
- 16.- W. Baur: *Acta Cryst.* 17, 1361 (1954)
- 17.- N. Bécarrud: "Contribution a l'Etude analytique des ferrates"
Rapport CEA-R 2395; Fontenay aux Roses (France). 1966
17.3- Ver 205
- 18.- R. M. Bennett y O. G. Holmes: *Canadian J. Chem.* 41, 103 (1963)
- 19.- F. Bermejo y A. Prieto: *Informe. Quim. Ancl.* 11, 58 (1957)
- 20.- F. Bermejo y A. Prieto: "Aplicaciones Analíticas del AEDT y Similares". Sgo. de Compostela, Imprenta Conciliar, 1960.
- 21.- S. Bhagavantam y T. Venkatarayudu: *Proc. Royal Soc.*: 130A, 259 (1931)
- 22.- S. Bhagavantam y T. Venkatarayudu: *Proc. Indian Acad. of Sci.* 9 A, 224, (1939)
- 23.- L. L. Birks y F. M. Taylor: *J. Chem. Soc.* 1950, 3674
- 24.- V. V. Boldyrev: *Chemical Abstracts* 55, 11043 h (1961)
- 25.- G. Brauer: "Química Inorgánica Preparativa"-Reverte, 1958.
- 26.- C. Brisi: *Ann. di Chimica* 47, 806 (1957)
- 27.- C. Brisi: *La Ricerca Scientifica* 30, 1339 (1960)
- 28.- C. Brisi y M. Iucco Berlora: *Atti Acad. Sci. Torino*: 96, 805 (1961/62)

- 29.- O. Brisi y N. Iucso Borlora: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 2129 (1965)
- 30.- L. H. Brimer, P. A. Fluornoy y K. Babcock: *J. Electrochem. Soc.* 111, 837 (1964)
- 31.- O. W. Dum: "Chemical Crystallography", Clarendon Press, 1961.-
- 32.- G. Burns: *J. Chem. Phys.* 43, 1521 (1964)
- 33.- W. Blasen y K. Herrmann: *Z. Krist.* 74, 458 (1930)
- 33a.- R. H. Bussey y O. J. Keller: *J. Chem. Phys.* 41, 215 (1964)
- 34.- A. Bystrom y K. A. Wilhelm y D. Bretzini: *Acta Chem. Scand.* 4, 1119 (1950)
- 35.- J. A. Campbell: *Spectrochim. Acta* 21, 851 (1965)
- 36.- J. A. Campbell: *Spectrochim. Acta* 21, 1333 (1965)
- 37.- H. H. Claassen, C. L. Chernick, J. M. Kalm y J. L. Huston: *Science* 143, 1322 (1964)
- 38.- J. A. Clouse: *Z. Krist.* 76, 285 (1930)
- 39.- J. A. Clouse: *Z. Krist.* 83, 161 (1932)
- 40.- H. Y. Colby: *Z. Krist.* 78, 168 (1931)
- 41.- A. F. Cotton: "Chemical Applications of Group Theory", Wiley 1964.
- 42.- A. F. Cotton y G. Wilkinson: "Advanced Inorganic Chemistry", Wiley-1962.
- 43.- M. Crespi y E. Moles: *Anales Soc. Esp. Fis. y Quim.* : 20, 555 (1922)
- 44.- M. Crespi y E. Moles: *Anales Soc. Esp. Fis. y Quim.*: 20, 693 (1922)
- 45.- A. Chrétien y H. Toussaint: *Compt. Rend.* 251, 2967 (1960)
- 46.- H. Dana: "Manual de Mineralogía", Reverte, 1964.
- 47.- F. Daniels, J. H. Mathews y J. W. Williams: "Experimental Physical Chemistry", Mc. Graw Hill-1941.
- 48.- J. C. Decius: *Spectrochim. Acta* 21, 15 (1965)
- 49.- L. Di Siprio, G. De Michelis, E. Tondello y L. Oleari: *Gazz. Chim. Italiana*: 96, 1775 (1966)
- 50.- D. Dows: *J. Chim. Phys.* 1966, 168
- 51.- T. G. Dunne: *J. Chem. Educat.* 44, 142 (1967)
- 52.- A. Durif: *Acta Cryst.* 12, 420 (1959)
- 53.- A. Durif: *Anal. Chem.* 31, 1741 (1959)
- 54.- Th. Dupuis: *Compt. Rend.* 250, 1237 (1960)
- 55.- A. Engelbrecht y A. V. Grosse: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2042 (1954)
- 56.- W. Feitknecht y W. Marti: *Helv. Chim. Acta*: 28, 142 (1945)
- 57.- A. Ferrari y M. Cingi Biagini: *Gazz. Chim. Ital.* 96, 427 (1966)
- 58.- A. Ferrari, A. Braidanti y G. Bigliardi y A. M. Manotti-Lanfredi: *Acta Cryst.* 21, 681 (1966)
- 59.- B. N. Figgis y R. S. Nyholm: *J. Chem. Soc.* 1958, 4190
- 60.-

59a.- L. D. Frederickson y D. H. Hansen: Anal. Chem. 35, 818 (1963)

60.- L. K. Frevel: Spectrochim. Acta 15, 557 (1959)

61.- J. Fujita, K. Nakamoto y M. Kobayashi: J. Am. Chem. Soc. 78, 3295 (1956)

62.- J. R. Gambino y C. J. Cuore: Nature 198, 1084 (1963)

63.- G. Gattow: Naturwiss. 47, 442 (1960)

64.- G. Gattow: Z. anorg. allg. Chem. 333, 134 (1964)

65.- G. Golabiewski: Acta Physica Polonica 29, 415 (1966)

66.- W. P. Griffith: J. Chem. Soc. A 1966, 1467

67.- W. P. Griffith y T. D. Wickins: J. Chem. Soc. A 1966, 1087

68.- H. G. Grim, Cl. Peters y H. Wolf: Z. anorg. allg. Chem. 236, 57 (1938)

69.- S. T. Gross: J. Am. Chem. Soc. 63, 1168 (1941)

70.- J. E. Guerschais, M. J. Leroy: Compt. Rend. 260, 6915 (1965)

71.- J. E. Guerschais, M. J. Leroy y R. Rohmer: Compt. Rend. 261, 3628 (1965)

72.- J. E. Guerschais, A. Haumesser y R. Rohmer: Compt. Rend. 260, 5571 (1965)

73.- R. S. Halford: J. Chem. Phys. 14, 8 (1946)

74.- A. Hardy: Bull. Soc. Chim. France 1961, 1329

75.- A. Hardy: Ann. Chim. 7, 281 (1962)

76.- A. Hardy: Acta Cryst. 15, 179 (1962)

77.- A. Hardy, C. Piekarczyk y P. Hagenmüller: Compt. Rend. 249, 2579 (1959)

78.- E. Hayek, H. Hohenlohe-Profanter, E. Marcic y E. Beetz: Angew. Chem. 70, 307, (1958)

79.- K. H. Heckner y P. Landsberg: J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 413 (1967)

80.- K. H. Heckner y P. Landsberg: J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 423 (1967)

81.- G. Heinrich: Z. Elektrochem. 58, 183 (1954)

82.- K. Herrmann y W. Ilge: Z. Krist. 80, 402 (1931)

83.- G. Herzberg: "Infrared and Raman Spectra", Van Nostrand, 1945.

84.- A. Hezel y S. D. Ross: Spectrochim. Acta 22, 1949 (1966)

84a.- R. Hodgman: "Handbook of Chemistry and Physics". Edición 41 (1959/60)

85.- J. Holmsta: Z. Physik. Chem. 106, 324 (1923)

86.- J. Hrostovsky y A. B. Scott: J. Chem. Phys. 18, 105 (1950)

87.- "Inorganic Syntheses", tomo IV, pág. 164- Mc. Graw Hill, 1953.

88.- "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. I Kynoch Press, Birmingham, 1961

89.- S. Jaules: Rev. Chim. Min. 2, 147 (1965) y referencias dadas en ese trabajo.

90.- F. Jellinek: J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 329 (1960)

91.-

- 90a.- C.H. Johnson: *Trans. Farad. Soc.* 28, 845 (1932)
- 91.- J.A.A. Ketelaar: "Chemical Constitution", Elsevier, 1953.
- 92.- W. Klemm: *Angew. Chem.* 61, 396 (1951)
- 93.- W. Klemm: "Ueber Neue Sauerstoff- und Fluor-haltige Komplexe", Westd. Verlag, 1955.
- 94.- H.T. Klobb: *Bull. Soc. Chim. France* 48, 241 (1887)
- 95.- H. Krebs: *Z. anorg. allg. Chem.* 263, 175 (1950)
- 96.- G.N. Krynskiy y G.J.H. Schutte: *Spectrochim. Acta* 21, 1945 (1965)
- 97.- J.J. Lander: *Acta Cryst.* 4, 152 (1951)
- 98.- R. Landsberg y K.H. Heckner: *Wiss. Zeitsch. der Techn. Hochschule Karl Marx Stadt* 6, 23 (1964)
- 99.- R. Landsberg y K.H. Heckner: Dritte Arbeitstagung über stabile Isotope, Leipzig 1963.
- 100.- J.P. Laperches y P. Tarte: *Spectrochim. Acta* 22, 1201 (1966)
- 101.- L. Losana: *Gazz. Chim. Ital.* 55, 468 (1925)
- 102.- H. Iax: *Z. Naturforsch.* 1, 281 (1946)
- 103.- H. Iax, E. Drodkorb, R. Mahr y E.G. Ooser: *Z. anorg. allg. Chem.* 337, 200 (1965)
- 104.- A.L. Mackay: *Acta Cryst.* 6, 743 (1953)
- 105.- N.T. McDevit y W.L. Dunn: *Spectrochim. Acta* 20, 799 (1964)
- 106.- J.A. Mc Millan: *Am. J. Physics* 27, 352 (1959)
- 106 a.- H. Margenau y G.M. Murphy: "Las matemáticas de la física y de la química". EPESA, Madrid 1952.
- 107.- J.P. Mathieu y H. Poulet: *Spectrochimica Acta* 16, 696 (1960)
- 108.- V.W. Meloche y G.E. Kalbus: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 6, 104 (1958)
- 109.- J.W. Mellor: "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry". Longmans-1928.
- 110.- D. Michel y A. Doism: *Naturwiss.* 53, 129 (1966)
- 111.- J. Milbauer y J. Doskar: *Chem. Listy* 29, 113 (1935), CA: 29 7591 (1935).
- 112.- C.C. Miller: *J. Chem. Soc.* 1940, 401
- 113.- F.A. Miller y C.H. Wilkins: *Anal. Chem.* 24, 1253 (1952)
- 114.- F.A. Miller, G.L. Carlson, F.F. Bentley y W.H. Jones: *Spectrochimica Acta* 16, 135 (1960)
- 115.- S.J. Mitra y R.G. Ciolizzo, en "Progress in Infrared Spectroscopy". Volumen II 1964.
- 116.- T. Koeller: "The Chemistry of the Lanthanides"; Reinhold, 1963.
- 117.- E.A. Moelwin Hughes: "Physical Chemistry". Pergamon 1964.
- 118.- E. Moles y M. Crespi: *Anales Soc. Esp. Fis y Quím.* 21, 305 (1923)
- 119.- R.C.L. Mooney: *J. Chem. Phys.* 16, 1003 (1948)
- 120.- R.C.L. Mooney y S.Z. Thomas: *J. Chem. Phys.* 46, 3354 (1967)

- 121.- A. Müller: Z. Naturforsch. 20a, 745 (1965)
- 122.- A. Müller: Z. Naturforsch. 21a, 433 (1966) y referencias dadas en ese trabajo.
- 123.- A. Müller y A. Fadini: Spectrochimica Acta 22, 1523 (1966)
- 124.- A. Müller y B. Krebs: Z. Naturforsch. 20a, 967 (1965)
- 125.- A. Müller y B. Krebs: Naturwiss. 52, 448 (1965)
- 126.- A. Müller y B. Krebs: Naturwiss. 52, 494 (1965)
- 127.- A. Müller y B. Krebs: Z. Naturforsch. 21b, 3 (1966)
- 128.- A. Müller y B. Krebs: Spectrochim. Acta; 23A, 1591 (1967)
- 129.- K. Nakamoto: "IR-Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". Wiley, 1963.
- 130.- K. Nakamoto, P. J. McCarty y E. A. Martell: J. Am. Chem. Soc. 83, 1272 (1961)
- 131.- L. T. Ockerman y J. H. Schreyer: Chemist Analyst 40, 83 (1951)
- 132.- A. Pabst y C. O. Hutton: Am. Mineralogist 36, 60 (1951)
- 133.- F. Pailleret: Rev. Chim. Min. 1, 681 (1964)
- 134.- G. J. Palenik: Inorg. Chem. 6, 503 (1967)
- 135.- G. J. Palenik: Inorg. Chem. 6, 507 (1967)
- 136.- P. Pascal: "Traité de Chimie Minérale". Masson, 1932.
- 137.- S. Peltier y C. Duval: Anal. Chim. Acta 1, 360 (1947)
- 138.- H. Peters, K. H. Radecke y L. Till: Z. anorg. allg. Chem. 346, 1 (1966)
- 139.- S. Pinchas, D. Samiel y E. Petream: J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 335, (1967)
- 140.- C. W. F. T. Pistorius y M. C. Pistorius: Z. Krist. 117, 259 (1962)
- 141.- E. G. Prout y F. C. Tompkins: Trans. Farad. Soc. 40, 488 (1944)
- 142.- E. G. Prout y L. R. Nassimbeni: Nature 211, 70 (1966)
- 143.- W. Rioran, J. D. Neuss y B. Nairan: "Análisis Cuantitativo", Del Atlántico, Bs. As. 1960
- 144.- G. Rienecker y K. Werner: Z. anorg. Chem. 327, 281 (1964)
- 145.- C. Rocchiccioli: Compt. Rend. 256, 1707 (1963)
- 146.- S. N. Rudlesden y P. Popper: Acta Cryst. 11, 54 (1953)
- 147.- R. Scholder: Z. Elektrochem. 56, 379 (1952)
- 148.- R. Scholder: Bull. Soc. Chim. France 1965, 1112
- 148a.- R. Scholder: Comunicación privada.
- 149.- R. Scholder y W. Klein: Angew. Chem. 66, 461 (1954)
- 150.- R. Scholder, D. Fischer y H. Waterstradt: Z. anorg. allg. Chem. 277, 234 (1954)
- 151.- R. Scholder, y H. Waterstradt: Z. anorg. allg. Chem. 277, 172 (1954)
- 152.- R. Scholder y H. Schwarz: Z. anorg. allg. Chem. 326, 1 (1963)
- 153.- R. Scholder y H. Schwarz: Z. anorg. allg. Chem. 326, 11 (1963)

- 154.- R. Scholder y H. Suchy: Z. anorg. allg. Chem. 303, 295 (1961)
- 155.- R. Scholder, H. v Dunsan, P. Kindervater y W. Zeiss: Z. anorg. allg. Chem. 282, 268 (1955)
- 156.- R. Scholder y G. Sperka: Z. anorg. allg. Chem. 285, 49 (1956)
- 157.- J. M. Schreyer, G. W. Thompson, L. T. Ockerman: Anal. Chem. 22, 691 (1950)
- 158.- H. Schwarz: Z. anorg. allg. Chem. 323, 44 (1963)
- 159.- E. Schwarzmann y H. Marsmann: Z. Naturforsch. 20b, 1124 (1965)
- 160.- E. Schwarzmann y H. Marsmann: Z. Naturforsch. 21b, 924 (1966)
- 161.- F. Schwochow: "Ueber Alkalichromate (V)". Tesis Doctoral, Karlsruhe, 1964.
- 162.- W. W. Scott: "Standard Methods of Chemical Analysis". 5^{ta} Ed. Van Nostrand, 1939.
- 163.- H. Siebert: Z. anorg. allg. Chem. 275, 210, 225 (1954)
- 164.- H. Siebert: "Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie". Springer, 1966.
- 165.- J. C. Slater: Phys. Rev. 32, 349, (1928)
- 166.- J. C. Slater: Phys. Rev. 36, 57 (1930)
- 167.- H. Stammreich, D. Bassi y O. Sala: Spectrochim. Acta 12, 403 (1958)
- 168.- E. Steger y K. Danzer: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 635 (1964)
- 169.- E. Steger y W. Schmidt: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 102 (1964)
- 170.- U. Spitsbergen y P. W. J. Jansen: J. Phys. Chem. 66, 2273 (1962)
- 171.- G. Tammen y H. Kalsing: Z. anorg. allg. Chem. 149, 63 (1925)
- 172.- P. Tarte: Nature 191, 1002 (1961)
- 173.- P. Tarte: Silic. Ind. 28, 345 (1963)
- 174.- P. Tarte: "Etude Experimentale et Interpretation du Spectre IR des Silicates et des Germanates". Thèse d'Agregation de l'Enseignement Supérieur. -Ideja, 1965.
- 175.- P. Tarte y G. Nizet: Spectrochimica Acta 20, 503 (1964)
- 176.- G. W. T. Thompson, L. T. Ockerman y J. M. Schreyer: J. Am. Chem. Soc. 73, 1379 (1951)
- 177.- H. Toussaint: "Etude sur les reactions dans l'état solide entre le bixide MnO_2 ou le sesquioxide Mn_2O_3 et les oxides OCa , OZn , OMg ou OCd ". Tesis Doctoral, Paris, 1964.
- 178.- K. Ulbricht y H. Kriegsman: Z. Chem. 5, 276 (1965)
- 179.- D. S. Urch: J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 771, (1963)
- 180.- W. Vedder y J. F. Hornig: Advances in Spectroscopy 2, 189 (1961)
- 181.- A. Visto y H. B. Gray: Inorg. Chem. 3, 1113 (1964) y referencias dadas en ese trabajo.
- 182.- A. I. Vogel: "Química Analítica Cualitativa", Kapelus, 1958.
- 183.- A. I. Vogel: "Química Analítica Cuantitativa", Kapelus, 1960.
- 184.- T. C. Waddington: J. Chem. Soc. 1958, 4340
- 185.- H. v. Wartenberg: Z. anorg. allg. Chem. 247, 135 (1941)

- 186.- F. Weigel y V. Bohrerer y H. Henschel: *Radiochimica Acta* 1, 18 (1965)
- 187.- R. F. Weiland y W. Friedrich: *Berichte* 38, 3784 (1905)
- 188.- R. F. Weiland y M. Fiederer: *Berichte* 39, 4042 (1906)
- 189.- R. F. Weiland y M. Fiederer: *Berichte* 40, 2090 (1907)
- 190.- O. E. Weir y E. R. Lippincott: *J. Res. NBS* 65A, 173 (1961)
- 191.- C. D. West: *Z. Krist.* A91, 430 (1935)
- 192.- H. G. K. Westenbrink: *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* 29, 1223 (1926)
y *CA*: 21, 1384 (1927)
- 193.- K. A. Wilhelm y O. Jonsson: *Acta Chem. Scand.* 19, 177 (1965)
- 194.- E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross: "Molecular Vibrations",
Mc Graw Hill, 1965.
- 195.- L. A. Woodward: *Trans. Farad. Soc.* 54, 1271 (1958)
- 196.- L. A. Woodward y H. L. Roberts: *Trans. Farad. Soc.* 52, 615 (1956)
- 197.- R. W. G. Wyckoff, T. P. Mc Cutcheon: *Am. J. Sci.* 13, 223 (1927)
- 198.- R. W. G. Wyckoff, S. R. Hendricks y T. P. Mc Cutcheon: *Am. J. Sci.*
13, 333 (1927)
- 199.- H. L. Yakel: *Acta Cryst.* 8, 394 (1955)
- 200.- W. H. Yerenos: *Bull. Soc. Chim. Belges* 74, 414 (1965)
- 201.- W. H. Zachariasen: *Z. Krist.* 82, 161 (1932)
- 202.- W. H. Zachariasen: *Acta Cryst.* 1, 263 (1943)
- 203.- W. H. Zachariasen y G. E. Ziegler: *Z. Krist.* 80, 164 (1931)
- 204.- B. Zagorchev: *Z. physik. Chem.* A 132, 31 (1933)
- 205.- L. J. Bellamy: "Infrarot-Spektrum und chemische
Konstitution". Steinkopff, 1955-