

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

FACULTAD DE FARMACIA

ACCION DEL ORTOFORMIATO DE TRIMETILO

SOBRE ALGUNOS ACETATOS METALICOS

Memoria presentada para optar  
al Grado de Licenciada en Far-  
macia, por

ANA CRISTINA CALPENA CAMPMANY

BARCELONA 1982

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0701740975

El trabajo que presentamos para optar al Grado de Licenciada en Farmacia, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona, bajo la dirección de la Dra. D<sup>a</sup>. Julia Herre<sup>a</sup> Corominas y del Dr. D. José Ignacio Oliva Gimeno, profesores de dicho departamento, a quienes quiero expresar mi agradecimiento por la atención, ayuda y consejo que en todo momento me prestaron.

I N D I C E

I N D I C E

	<u>Pág</u>
1. INTRODUCCION . . . . .	5
2. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DE LOS COMPLEJOS METANOLICOS . . . . .	10
3. DATOS ESTRUCTURALES DE LOS ACETATOS . . . . .	35
- Estructuras cristalinas de acetatos . . . . .	35
- Estructura del acetato de magnesio tetrahidratado . . . . .	36
- Estructura del acetato de cobalto tetrahidratado . . . . .	37
- Estructura del acetato de manganeso tetrahidratado . . . . .	39
- Estructura del acetato de cadmio dihidratado . . . . .	40
4. SINTESIS Y ANALISIS DE COMPLEJOS METANOLICOS . . . . .	44
- Métodos analíticos . . . . .	49
- Determinación cualitativa de metanol . . . . .	49
- Determinación cuantitativa de metanol y agua . . . . .	51
- Determinación de carbono e hidrógeno . . . . .	58
- Análisis por espectroscopía de absorción atómica . . . . .	61
- Determinaciones gravimétricas . . . . .	63

- Síntesis de complejos . . . . .	68
- Tratamiento del acetato de magnesio tetrahidra- tado . . . . .	68
- Tratamiento del acetato de estroncio hemihidra- tado . . . . .	70
- Tratamiento del acetato de manganeso tetrahi- dratado . . . . .	72
- Tratamiento del acetato de cobalto tetrahidra- tado . . . . .	74
- Tratamiento del acetato de cadmio dihidratado .	76
5. DIFRACCION DE RAYOS X . . . . .	80
- Diagramas de polvo de las especies hidratadas y metanólicas . . . . .	84
- Estudio comparativo de los diagramas de polvo . .	94
6. ESPECTROSCOPIA IR . . . . .	96
- Referencias bibliográficas . . . . .	98
- Interpretación general en los espectros IR del grupo acetato . . . . .	100
- Interpretación general en los espectros IR del metanol y complejos metanólicos . . . . .	102

	<u>Pág.</u>
- Espectros IR de los acetatos . . . . .	107
- Estudio comparativo e interpretativo de los es- pectros IR . . . . .	111
7. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL . . . . .	124
- Referencias bibliográficas . . . . .	126
- Análisis térmico diferencial . . . . .	130
- Deshidratación . . . . .	131
- DTA de los acetatos hidratados . . . . .	135
- DTA de los acetatos metanólicos . . . . .	140
8. CONCLUSIONES . . . . .	147

1.- INTRODUCCION

## INTRODUCCION

Se ha intentado la síntesis de complejos de metanol con los acetatos de Magnesio, Manganeso, Cobalto, Estroncio y Cadmio, a partir de los hidratos de estos acetatos y utilizando la acción deshidratante del ortoformiato de trimetilo.

La síntesis se realiza por acción del ortoformiato de trimetilo sobre una solución metanólica de los distintos acetatos metálicos hidratados.

En trabajos desarrollados con anterioridad en nuestro laboratorio, se había utilizado como agente de metanolización, un acetal, el 2,2 dimetoxipropano, con buenos resultados.

Cuando se ensayó la acción del 2,2 dimetoxipropano sobre una larga serie de acetatos, se obtuvieron algunos complejos mixtos de metanol y agua y algunos acetatos anhidros.



Este trabajo fue el objeto de la Tesis Doctoral de la Dra. Herrera.

Nosotros iniciamos nuestro trabajo intentando la sustitución de todas las moléculas de agua en el acetato de magnesio tetrahidratado, compuesto que en la citada tesis había conducido a la síntesis del  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  y del  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ .

Tras numerosos ensayos en los que utilizamos distintas condiciones de presión y temperatura así como distintas proporciones acetal-metanol, no conseguimos obtener ninguna especie distinta de las ya descritas.

Iniciamos, a continuación, la experimentación utilizando como agente deshidratante el ortoformiato de trimetilo.

La acumulación de grupos alcoholes sobre el mismo átomo de carbono determina una gran facilidad para la descomposición hidrolítica por acción de los ácidos, aún mayor que la de los acetales. Por la acción de trazas de ácidos minerales se hidrolizan con una velocidad extraordinariamente grande casi *no mesurable* y conducen a ésteres normales prácticamente ácidoestables, pero que, se hidrolizan a su vez por la enérgica acción del medio reaccionante mediante la acción del ortoformiato de trimetilo sobre una disolución de acetato de magnesio tetrahidratado en metanol, en los términos que se

describen en la memoria, se obtuvo la especie  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , no descrita hasta ahora y que daba satisfacción a nuestro propósito de deshidratar totalmente el acetato de magnesio tetrahidratado.

Tras la consideración de este resultado alentador, nos propusimos ampliar la experiencia a otros acetatos, lo cual ha conducido a la síntesis de las dos nuevas especies,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ .

La inestabilidad de los complejos metanólicos sintetizados frente a la acción del calor y del agua, incluso en forma de vapor, es la causa de que la manipulación de esos complejos sea muy delicada. Salvando esta dificultad, se ha procedido a la caracterización analítica de las especies sintetizadas.

Dado que una estequiometría determinada no puede mas que orientar la estructura del compuesto, mediante técnicas estructurales, creemos haber establecido de forma experimental que las sustancias sintetizadas son auténticos compuestos de coordinación y no simples mezclas.

Las técnicas estructurales que se han utilizado son la difracción de Rayos X, que nos permitirá establecer la cristalinidad de las especies obtenidas y diferenciarlas de las especies hidratadas y la espectroscopia IR que nos facilitará información sobre la naturaleza de los enlaces en

la estructura cristalina.

Una vez establecida la existencia y composición de los complejos metanólicos, hemos procedido al análisis térmico diferencial de las especies obtenidas.

El interés de este trabajo estriba, por una parte, en el éxito obtenido en la preparación de tres nuevas especies metanólicas, lo cual demuestra la *validez* de la técnica de síntesis utilizada.

Por otra parte, los trabajos sobre complejos que incluyen alcoholes como ligandos son de desarrollo muy reciente en la química de la coordinación, lo cual acrecienta, por su actualidad, el atractivo de la labor desarrollada.

Finalmente, debemos apuntar la posibilidad de formación de complejos con dadores débiles, que debe ser posible a partir de nuestros complejos y que no sería posible a partir de las especies hidratadas.

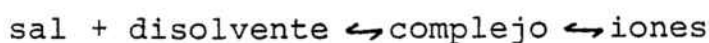
2.- ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DE LOS

COMPLEJOS METANOLICOS

## ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DE LOS COMPLEJOS METANOLICOS

Son numerosos los autores que, en diversos estudios fisicoquímicos de sales en solución metanólica, hacen referencia a la formación de complejos metanólicos.

Carper y de Maine (2 .1), estudian la conductancia de varios cloruros, percloratos, nitratos, sulfatos y acetatos de metales del grupo II A, disueltos en metanol. Para casi todas las sales, excepto para  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , -  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $MgC_2H_3O_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Sr(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , se encuentra que la relación entre la conductancia molar a  $45^\circ C$  y a  $20^\circ C$ , es independiente de la concentración de las sales. La relación entre la conductancia específica y la concentración de la sal es lineal para las temperaturas indicadas. Estos autores proponen la formación de un complejo previamente a la formación de los iones, según:



Este modelo les permite predecir la relación entre las conductancias molares a distintas temperaturas, mientras que los modelos que proponen una ionización en primer término, seguida de una solvolisis, no son capaces de hacerlo.

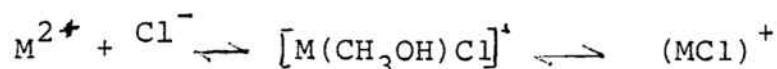
Slyusarenko y Atemenko ( 2.2) estudian los sistemas cobre (II)-nitrato-2-metilbenzotiazol-metanol y cobre (II)-nitrato-2-hidroximetilbenzotiazol-metanol. Los estudios espectroscópicos confirman la existencia de un complejo 1:2, con una constante de estabilidad de  $4 \cdot 10^{-5}$ . La formación del complejo tiene lugar por acción del 2-hidroximetilbenzotiazol sobre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , en solución metanólica. La absorción máxima de este complejo se presenta, aproximadamente, entre 14500 y 10800  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la transición d-d, e indica que la estructura es un octaedro distorsionado. Este complejo es más estable que el formado por  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  con 2-metilbenzotiazol, en metanol.

Zamaraev y colaboradores ( 2.3) determinan los parámetros de EPR y asignan las bandas en el UV de los complejos de Cu (II)bis-(2-etilacetilacetona) con fenil-isotiocianato y metanol.

Dickert y colaboradores ( 2.4) estudian la cinética del equilibrio de formación y disociación de complejos de

cloruros de metales divalentes en metanol.

Estos metales son: níquel, cobalto, hierro y manganeso, siendo la expresión del equilibrio:



La constante de estabilidad disminuye del manganeso al cobalto y aumenta del manganeso al níquel.

Estos mismos autores, en otro trabajo ( 2.5), estudian la influencia de la basicidad de los aniones en los complejos de níquel en metanol. Los aniones estudiados son el acetato y los mono, di, y tricloroacetatos.

Fowles y colaboradores ( 2.6) hacen reaccionar el cloruro de vanadilo trimetanólico con varios ligandos nitrogenados, como la piridina, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, trietilamina, etc. Estos autores encontraron en la literatura que el producto de reacción del cloruro de vanadio con metanol era  $VCl_2(OCH_3)_2 \cdot CH_3OH$ . pero demostraron que el producto que se forma es  $VOCl_2 \cdot 3CH_3OH$ . La adición de bases nitrogenadas facilita la alcoholisis de los haluros de metales de transición. En este trabajo se dan los valores de pKa para varios ligandos nitrogenados, y se llega a la conclusión de que la metanolisis es favorecida por los li-

gandos que tienen un valor alto del pKa. Cuando la base nitrogenada es la piridina, se forma el aducto  $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{piridina}$  y se libera metanol. Los complejos del tipo  $(\text{LH}) \text{VOCl}_2 (\text{OCH}_3)$  se forman cuando L es 2,6 dimetilpiridina o N,N dimetilnilina, que tienen valores bajos del pKa.

En un trabajo de Nakamura (2.7), se estudia la formación de mono y disolvatos de  $\text{Li}^+$  con metanol, piridina, formamida, metilformamida y hexametilfosfamida y trisolvatos con dimetilformamida, dimetilacetamida y dimetilsulfóxido. Uno de los resultados que se obtienen es que, en general, la complejación del ión litio con estos solventes es más pronunciada que la del ión sodio.

Hvastijova y colaboradores (2.8) realizan el estudio espectral del sistema cobre (II)-cianato-metanol.

Silber, Bouler y White (2.9) miden la absorción de ultrasonidos de soluciones de cloruros de lantánidos. La absorción es función de la fracción molar del agua en el disolvente, formado por una mezcla de agua y metanol. La variación en la composición del disolvente afecta al número de solvatación y al número de coordinación del complejo.

Si numerosos son los trabajos encontrados en la literatura de las dos últimas décadas, sobre complejos metanólicos en solución, más numerosos son, quizá, los estudios so-



bre complejos metanólicos sólidos.

Imhof y Drago ( 2.10), preparan el perclorato de níquel (II) hexaetanólico y el hexametanólico a partir del perclorato de hexaquo níquel(II). El complejo hexametanólico lo preparan disolviendo un gramo de perclorato de hexaquiníquel (II) en cinco mililitros de metanol. A esta disolución añaden 3,65 gramos de 2,2,dimetoxipropano y agitan durante 10 horas, a 40°C, y en atmósfera de nitrógeno seco. Transcurrido este tiempo se añaden a la disolución grandes cantidades de éter seco, hasta que se separa el complejo metanólico, en forma de polvo de color amarillo verdoso.

El complejo etanólico es preparado de igual forma que la descrita para el hexametanólico, pero el agente deshidratante es el 2,2 dietoxipropano, actuando en medio etanólico.

De estos complejos estudian el espectro de absorción en el infrarrojo, el cual estudiaremos con más detalle en el apartado correspondiente.

Basándose en este último trabajo, Gálvez ( 2.11), realizó la síntesis del nitrato de cobalto hexametanólico, estudiando su espectro de absorción en el infrarrojo y su comportamiento térmico.

Martín ( 2 .12) estudia la solubilidad del cloruro de

cobre en metanol, dado que los valores que encuentra en la literatura no concuerdan entre sí. Al hacer estos estudios pone en evidencia la existencia del  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  y el  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ . Determina la temperatura de descomposición de ambos complejos. Hace un estudio de rayos X, dando los diagramas de Debye-Scherrer característicos de cada uno de los dos solvatos. Para obtener el diagrama de la especie dime-tanólica tiene que utilizar un sistema de refrigeración, para mantener la temperatura de la muestra entre 1 y 5°C, ya que a mayor temperatura los picos de difracción se ensanchan, son poco intensos y sus máximos son imprecisos.

En otro trabajo (2.13), este mismo autor, estudia las presiones de disociación de estos complejos en función de la temperatura. A partir de estas presiones calcula varias funciones termodinámicas de estos solvatos.

Van Leewen (2.14) describe la síntesis de, aproximadamente, veinte complejos de coordinación cuyo ligando es el etanol. El método de obtención de estos complejos consiste en hacer reaccionar la sal hidratada de un metal con exceso de EOF (etilortoformiato) y se obtiene el complejo hexaetanólico, sin necesidad de añadir etanol. Este autor obtiene complejos hexaetanólicos de los percloratos de Mg(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), de los tetrafluoboratos de Mn(II), Co(II), Ni(II) y Zn(II) y de los nitratos

de Mg(II), Co(II), Ni(II) y Zn(II).

Siguiendo la misma línea de trabajo, Van Ingen, Schenan y colaboradores ( 2.15) sintetizan los complejos hexametanólicos de los mismos iones y cationes, estudiando los espectros de absorción en el infrarrojo, los diagramas de polvo y los espectros de RMN, para cuya obtención se disuelven los complejos en óxido de deuterio, y el resultado demuestra que el complejo sólo contiene metanol como ligando. El estudio de los espectros IR de estos complejos evidencia que los aniones tienen bastante influencia sobre las frecuencias a las que absorbe el OH del metanol, hecho del cual deducen los autores que los aniones no están coordinados al metal, interpretando que éste está rodeado por seis moléculas de metanol que ocupan los vértices de un octaedro.

Brusset y colaboradores ( 2 .16) miden las presiones de disociación, en función de la temperatura, de dos complejos de cloruro de cobalto(II) con metanol y calculan la entalpía libre, la entalpía y la entropía de disociación de los equilibrios de descomposición de las especies obtenidas, que son la dimetanólica y la tetrametanólica.

Flint y Goodgame ( 2.17) sintetizan unos complejos de fórmula general  $M(\text{ROH})_2(\text{NCS})_2$ , donde ROH es metanol o etanol, siendo el metal manganeso, cobalto o níquel. La obtención de estos complejos se hace tratando el tiocianato metálico

con 2,2 dimetoxipropano y metanol o etanol durante cinco horas. El complejo se filtra, en atmósfera seca y al vacío, durante cinco minutos. El espectro de absorción en el infrarrojo de los tres complejos metanólicos es prácticamente idéntico, lo que indica que tienen estructuras semejantes. La banda de  $3350 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a la vibración en el metanol coordinado. Esta misma vibración en el metanol libre, es asignada por Noether ( 2.18) a la frecuencia de  $3683 \text{ cm}^{-1}$ . Esta diferencia entre las frecuencias de absorción de la vibración stretching OH en el metanol libre y el metanol coordinado es debida a la coordinación del oxígeno, y a los enlaces del hidrógeno que se presentan en el complejo. En los complejos etanólicos, las frecuencias  $3345$  y  $3320 \text{ cm}^{-1}$  se asignan a la vibración OH stretching; en el etanol libre esta vibración es asignada a la frecuencia de  $3660 \text{ cm}^{-1}$ . (2.18)

Bowman, Gaughan y Dori ( 2.19), resuelven la estructura cristalina del complejo  $\text{Im}_2\text{-Fe(DMG)}_2\text{-2CH}_3\text{OH}$ , donde Im es el Imidazol y DMG la Dimetilglioxima. Este complejo cristaliza en el sistema monoclinico, y su grupo espacial es  $P 2_1/c$ . La celda unidad está formada por dos moléculas y los parámetros son:

$$a = 8,217 \text{ \AA}$$

$$b = 10,534 \text{ \AA}$$

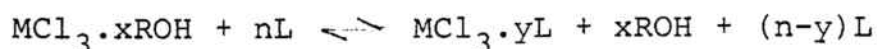
$$c = 13,260 \text{ \AA}$$

$$\beta = 94,85^\circ$$

El ión hierro, que ocupa el centro de simetría de la molécula, está rodeado por seis átomos de nitrógeno, que forman un octaedro distorsionado. Los dos ligandos, imidazol y dimetilglioxima son planares. Se encuentran importantes diferencias entre los parámetros del metanol libre y los del metanol en el complejo.

La obtención de complejos metanólicos y etanólicos de cloruros de algunos lantánidos la han realizado Merbach, Pitteloud y Jaccard ( 2.20). Al reaccionar los cloruros con ortoformatos, se forman los siguientes aductos,  $MCl_3 \cdot 4CH_3OH$ ,  $MCl_3 \cdot 3CH_3CH_2OH$ , donde M representa a Dy, Er e Y. De estos complejos se estudian las solubilidades en alcoholes, a 25°C. La solubilidad en metanol y etanol aumenta inversamente al radio iónico del lantánido. Al variar el alcohol, las solubilidades disminuyen al aumentar la longitud de la cadena. Cuando los alcoholes tienen la cadena carbonada de la misma longitud, la solubilidad es menor en alcoholes secundarios y terciarios que en los primarios.

Estos autores proponen que estos aductos sean punto de partida para obtener complejos de tierras raras.



Así han obtenido el  $NdCl_3 \cdot 3(CH_3CH_2)_3N$  por reacción en

tre la trietilamina y el  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Este compuesto no es posible sintetizarlo a partir de la sal hidratada, ya que el ligando es un dador muy débil.

Esta es una de las razones por las que los complejos metanólicos son puntos de partida para la síntesis de complejos.

Mawby y Pringle (2 .21) han estudiado, mediante Rayos X, las estructuras de los complejos metanólicos del tipo  $\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{PR}_3) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{MoX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , en los que X es un halógeno y  $\text{PR}_3$  la triaril o alquil-aril-fosfina. Los espectros de IR y RMN dan poca información sobre la estereoquímica de estos complejos. En estos complejos, el Mo(II) tiene número de coordinación siete y los ligandos son monodentados.

El complejo  $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PM}_2\text{Ph})_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  cristaliza en el sistema ortorrómbico, la celda unidad contiene ocho moléculas y los parámetros son:

$$a = 24,91 \text{ \AA}$$

$$b = 20,71 \text{ \AA}$$

$$c = 12,05 \text{ \AA}$$

El átomo de molibdeno está coordinado a siete ligandos monodentados. Los enlaces Mo-Cl tienen unas longitudes

de 2,486 y 2,561 Å. Los enlaces Mo-C, correspondientes a los ligandos carbonilo, tienen una magnitud de 1,97 y 1,76 Å. Las distancias Mo-P son de 2,53, 2,50 y 2,62 Å. Es interesante destacar que, en este complejo, la molécula de metanol no está coordinada al Mo, porque, según los autores, es de cristalización.

Bandoli y sus colaboradores ( 2.22) estudian la estructura de (N-N'etilenbis (salicilideniminato)) (metanol) dioxouranium.

El compuesto lo obtienen haciendo reaccionar el cloruro o nitrato de uranilo hidratado ( $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$  ó  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) con etilendiamina y salicilaldehído, usando como disolvente el metanol. Cristaliza en el sistema monoclinico y los parámetros de la celda unidad son los siguientes:

$$a = 18,695 \text{ \AA}$$

$$b = 9,012 \text{ \AA}$$

$$c = 10,652 \text{ \AA}$$

$$z = 4$$

El grupo espacial es  $P 2_1/n$ .

El grupo uranilo está rodeado por un pentágono irregular, que comprende dos átomos de oxígeno y dos de nitrógeno y un oxígeno de la molécula de metanol.

Las distancias U-O son 2,25 y 2,33 Å, U-O (metanol) es de 2,45 Å y U-N son 2,57 y 2,54 Å. La distancia entre los dos oxígenos unidos al uranio es muy pequeña, lo que hace pensar que existan enlaces de hidrógeno.

Canals y sus colaboradores ( 2.23) sustituyen una o varias moléculas de agua por una o más moléculas de amoníaco o metanol, obtienen los complejos monohidratados - monometanólicos de los oxalatos de hierro, cobalto níquel y zinc, de fórmula general  $MC_2O_4 \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ . Al estudiar su estabilidad, observan que al aire se transforman rápidamente en dihidratos. Para que se conserven estos complejos, tienen que estar en corriente de aire seco saturado de metanol o bien mojados por el mismo metanol.

También se descomponen al aumentar débilmente la presión. Determinan también la solubilidad en metanol, a 25°C, y la densidad a la misma temperatura.

De los estudios cristalinos, deducen que el metal es hexacoordinado, pero ya no es centro de simetría de la cadena, como en los dihidratos. Está unido por cuatro enlaces fuertes a los cuatro átomos de oxígeno del anión oxalato, por uno menos fuerte al oxígeno del metanol y por uno débil a la molécula de  $H_2O$ .

El enlace metal-oxígeno, del metanol, tiene una dis-



tancia intermedia entre los enlaces iónicos ( $2,14 \text{ \AA}$ ) y covalentes ( $1,98 \text{ \AA}$ ). El enlace metal-oxígeno, del  $\text{H}_2\text{O}$ , está entre un enlace covalente ( $2,10 \text{ \AA}$ ) y un enlace por fuerzas de Van der Waals ( $3,5 \text{ \AA}$ ).

La molécula de metanol no sufre modificación al participar en estos complejos, ya que la longitud del enlace C-O ( $1,427 \text{ \AA}$ ) es la misma que en el metanol cristalizado, a  $-160^\circ\text{C}$  ( $1,42 \text{ \AA}$ ), o en fase de vapor ( $1,43 \text{ \AA}$ ). Para realizar el estudio cristalográfico, el producto se utiliza mojando en metanol, para que no se descomponga.

La estructura cristalina del complejo binucleardinitrogenado : tetracloro{cloro tetrakis | dimetil (fenil) fosfina | renio (I)}- -dinitrógeno- metoxi molibdeno (V)-metanol - ácido clorhídrico, la establece Mercer ( 2.24). Los cristales son monoclinicos, el grupo espacial es  $P 2_1/c$  y los parámetros de la celda unidad son:

$$a = 14,918 \text{ \AA}$$

$$b = 11,176 \text{ \AA}$$

$$c = 28,162 \text{ \AA}$$

$$\beta = 96,6^\circ$$

$$z = 4$$

Los átomos de molibdeno y renio tienen número de coordinación seis. Al átomo de renio le rodean cuatro átomos de

fósforo, con una distancia Re-P = 2,48 Å un átomo de nitrógeno con una distancia Re-N = 1,82 Å y un átomo de cloro con una distancia Re-Cl = 2,42 Å.

Al átomo de molibdeno le rodean cuatro átomos de Cl (Mo-Cl = 2,39 Å), un grupo metoxi (Mo-O = 2,15 Å) y uno de nitrógeno (Mo-N = 1,90 Å). La distancia N-N es de 1,18 Å. El plano que contiene los átomos de fósforo y el que contiene los átomos de cloro son paralelos.

Se observa la existencia de una molécula de metanol por cada molécula de complejo y un ión cloro que proviene del clorhídrico.

Pfluger y sus colaboradores ( 2.25) establecen la estructura cristalina del disalicilaldehidato de cobalto (II) dimetanólico. Este compuesto cristaliza en el sistema monoclinico y su grupo espacial es  $P 2_1/c$ . La celda unidad está formada por dos moléculas y sus parámetros son:

$$a = 5,099 \text{ Å}$$

$$b = 19,446 \text{ Å}$$

$$c = 8,889 \text{ Å}$$

$$\beta = 111,85^\circ$$

Los átomos de oxígeno forman un octaedro distorsionado alrededor del átomo de cobalto. Las distancias entre cobal-

to y oxígeno son 2,010 y 2,076 Å para los oxígenos del salicilaldehído y 2,115 Å para los del metanol. Hay enlaces de hidrógeno entre los hidrógenos del grupo OH del metanol y los oxígenos del grupo fenol de las moléculas vecinas.

La estructura cristalina del  $(\text{Fe}_3\text{O}(\text{CMe}_3\text{CO}_2)_6(\text{MeOH})_3)$ . Cl es establecida por Blake y Fraser (2.26). La celda unidad es hexagonal y está formada por dos moléculas. El grupo espacial es  $P 6_3$  y los parámetros:

$$a = 10,43 \text{ Å}$$

$$c = 22,79 \text{ Å}$$

Los átomos de hierro forman un triángulo equilátero, cuyo lado mide 3,27 Å con un átomo de oxígeno central. Los lados del triángulo hacen de puente entre pares de iones pivato,  $\text{CM}_3\text{CO}_2$ , bidentados, y la sexta posición en la esfera de coordinación de cada átomo de hierro está ocupada por un átomo de oxígeno del metanol.

En otro trabajo cuyos autores son Hoskins y Williams (2.27), se llega a establecer la estructura cristalina del complejo  $\text{LCo}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , donde  $\text{LH}_2$  representa un macrociclo obtenido por condensación de propano 1-3 diamina y 2 hidroxí-5 metilisofalaldehído. El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico y pertenece al grupo espacial  $P 2_1/c$ , con

dos moléculas por celda unidad, cuyos parámetros son:

$$\begin{aligned} a &= 9,8723 \text{ \AA} \\ b &= 16,891 \text{ \AA} \\ c &= 8,0745 \text{ \AA} \\ \beta &= 102,06^\circ \end{aligned}$$

Cada molécula tiene dos átomos de cobalto distanciados a  $3,158 \text{ \AA}$  y cada uno de ellos está rodeado por idénticas pseudopirámides de base cuadrada, formadas por dos átomos de nitrógeno y dos de oxígeno. En el vértice, el átomo de Br. La molécula de metanol está desordenada y ocupa, parcialmente, la sexta posición de coordinación de cada cobalto, con un enlace largo, de  $2,503 \text{ \AA}$ , entre el cobalto y el oxígeno del metanol.

Mehrotra y sus colaboradores (2.28) obtienen varios complejos del cloruro de cromo (III) con alcoholes. Los alcoholes que usan son: metanol, etanol, isopropanol, n-butanol y n-hexanol y la fórmula general que se dan es  $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{ROH}$ , siendo  $x = 3$  y  $4$ .

Para obtener los complejos hacen reaccionar el  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ , (THF = tetrahidrofurano), con un exceso del alcohol apropiado, durante dos horas, entre  $90$  y  $150^\circ\text{C}$ , con un dispositivo de reflujo.



x será igual a cuatro, cuando ROH sea metanol, etanol, o isopropanol y será igual a tres, cuando ROH sea n-butanol o n-hexanol.

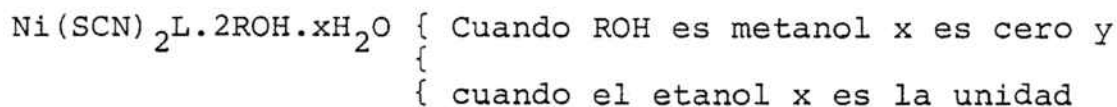
El complejo tetraetanólico desprende una molécula de etanol, a 65°C, y forma el  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{EtOH}$ . La segunda y tercera las libera a 100 y 140°C, respectivamente. Entre los 140 y los 200°C se produce una reacción intramolecular y se forma el  $\text{Cr}(\text{OEt})\text{Cl}_2$ .

El complejo metanólico se comporta de forma semejante, pero no desprende la primera molécula hasta los 120°C.

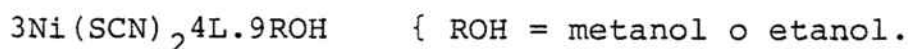
En el estudio de los espectros de absorción en el infrarrojo, asignan una banda a la vibración stretching OH a  $3080 \text{ cm}^{-1}$ , banda que en los alcoholes puros aparece a  $3300 \text{ cm}^{-1}$ . En el  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$  aparece una banda a  $1040 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración (C-O-C). En el THF puro esta banda aparece a  $1075 \text{ cm}^{-1}$  y en el alcoholato no aparece, lo que indica la sustitución del THF por el alcohol correspondiente.

Crodzicki y sus colaboradores (2 .29), describen unos aductos obtenidos haciendo reaccionar  $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot \text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (L = hexametilentetraamina) con metanol y etanol.

Los compuestos que se obtienen son los siguientes:



y



Estos aductos los han caracterizado por análisis y por sus espectros de absorción en el infrarrojo y han estudiado su comportamiento térmico.

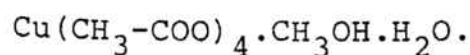
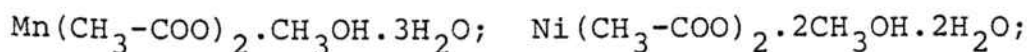
Barangé ( 2.30) efectúa un tratamiento con 2,2 dimetoxipropano, a 50°C, con agitación continua, sobre el  $\text{Mg}_2\text{Y} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y obtiene un solvato mixto de composición  $\text{Mg}_2\text{Y} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  que identifica a través de análisis cuantitativo y espectro IR, comparándolo con el de la especie hidratada.

Iranzo, Oliva y Herrera ( 2.31) en el primero de sus trabajos sobre acetatos metálicos, parten de los acetatos de litio dihidrato, acetato de sodio trihidrato y acetato de potasio monohidrato, que someten a un tratamiento con 2,2, dimetoxipropano, obteniendo las especies  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{-COO}) \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{-COO}) \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{K}(\text{CH}_3\text{-COO}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , totalmente cristalinas, que identifican mediante análisis por espectroscopía IR, y difracción por Rayos X, y RMN, y dedu-

cen que la molécula de metanol está coordinada directamente al catión metálico.

Los mismos autores (2.32) y como continuación del anterior trabajo, tratan los acetatos de los elementos alcali notérreos,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con 2,2, dimetoxipropano, obteniéndose especies anhidras, y solvatos mixtos de metanol y agua y solvatos metanólicos, todos ellos cristalinos. La espectroscopía por IR, y RMN y los diagramas de Rayos X permiten asegurar que, en los solvatos metanólicos de Mg, el metanol está directamente coordinado al catión. Obtienen las especies:  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  y las sales anhidras de estroncio y bario.

Los mismos autores (2.33) y como continuación de los anteriores trabajos, obtienen especies anhidras, solvatos mixtos de metanol y agua y solvatos metanólicos, a partir de los acetatos hidratados de manganeso, cobalto, níquel, cobre, zinc y cadmio, mediante tratamiento con 2,2 dimetoxipropano. Los solvatos obtenidos son:



Los acetatos hidratados de cobalto, cinc y cadmio dan especies anhidras. Los diagramas de difracción de Rayos X sobre polvo cristalino les permiten afirmar que todas las sustancias son especies cristalinas, a excepción del acetato de cobalto anhidro, que es amorfo. El espectro IR les permite afirmar que el metanol está coordinado al catión, dado que la frecuencia stretching del OH del metanol aparece a frecuencias más bajas que en metanol libre.



BIBLIOGRAFIA

- 2.1 CARPER, W.R.; de MAINE, P.A.D.: J. Chem. Eng. Data  
(1964), 9 (2), 316-18.
- 2.2 SLYUSARENKO, K.F.; ATEMENKO, M.V.: Zh. Neorg. Khim.  
(1970), 15 (1), 106-11.
- 2.3 ZAMARAIEV, F.K.; Nizel'skii, Yu. N. y Lipatova, T.E.:  
Teor. Eksp. Khim. (1971), 7 (6), 789-97.
- 2.4 DICKERT, F.; Fischer, P.; Hoffmann, H. y Platz, G.:  
J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1972), 2 , 106.
- 2.5 DICKERT, F. y Wank, R.: Berichte der Bunsengesell-  
schaft (1972), Bd 76, Nr. 10, 1028-31.
- 2.6 FOWLES, G.W.A.: Rice, D.A. v Wilkins, J.D.; Inorg.  
Chim. Acta (1973), 7:4, 642-44.
- 2.7 NAKAMURA, T.: Bull. Chem. Soc. Japan (1975), 48 (5),  
1447-51.

- 2.8 HVAŠTIJOVA, M.; Kohout, J.; Serator, J. y Gazo: J.  
Chem. Zvesti (1975), 29 (2), 166-71.
- 2.9 SILBER, H.B.; Bouler, D. y White, T.: J. Physical  
Chemistry (1978), 82 no 7, 775-79
- 2.10 IMHOF, V. y Drago, R.S.: Inorg. Chem. (1965), 4 ,  
no 3, 427-28.
- 2.11 GÁLVEZ FLORES, J.: Tesis doctoral. Universidad de  
Murcia (1971).
- 2.12 MARTIN, J.J.P.: Bull. Soc. Chim. (1966), 1237-42
- 2.13 MARTIN, J.J.P. y Brusset, H.: Bull. Soc. Chim.  
(1966), 10, 3233-38.
- 2.14 VAN LEENWEN, P.W.N.M.: Recueil des Travaux chimi-  
ques des Pays Bas (1967), 86, 247-53.
- 2.15 VAN INGEN SCHENAU, A.D.; Groeneveld, W.L. y Ree-  
dijk, J.: Recueil des travaux chimiques des  
Pays Bas (1972), 91, 88-94.
- 2.16 BRUSSET, H. y Bkouche-Waksman, I.: Bull. Soc. Chim.  
(1969), 1, 54-6.

- 2.17 FLINT, C.D. y Goodgame, M.: J. Chem. Soc. (A) (1970), 3, 442-5.
- 2.18 NOETHER, H.D.: J. Chem. Phys. (1942), 10, 693.
- 2.19 BOWMAN, K.; Ganghan, A.P. y Dori, Z.: J. Amer. Chem. Soc. (1972), 94, nº 3, 727-31.
- 2.20 MERBACH, A.; Pittelond, M.N. y Jaccard, P.: Helvetica Chimica Acta, (1972), 55, Fasc. 1, Nr. 6-7, 44-52.
- 2.21 MAWBY, A. y Pringle, G.E.: J. Inorg. Nucl. Chem. (1972), 34, 517-524.
- 2.22 BANDOLI, G.; Clemente, D.A.; Croatto, V.; Vidali, M. y Vigato, P.A.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1973) 21, 2331-5.
- 2.23 CANALS, E.; Berro, Ch. y Deyrieux, R.: Reveu de Chimie minerale, (1974), 11, 498-512.
- 2.24 MERCER, M.: J. Chem. Soc., Dalton Trans (1974), 16, 1637-40.
- 2.25 PLUGER, C.E.; Hon. P.K. y Harlow, R.L.: J. Cryst. Mol. Struct. (1974), 4, 55-61.

- 2.26 BLAKE, A.B. y Fraser, L.R.: J. Chem. Soc., Dalton Trans, (1975), 3, 193-7.
- 2.27 HOSKINS, B.F. y Williams, G.A.: Aust. J. Chem. (1975) 28, 2607-14.
- 2.28 MEHROTRA, R.C.: Bharara, P.C. y Mahendra, K.N.: Trans Met. Chem. (1977), 2, 161-3.
- 2.29 GRODZINCKI, A.; Guzowska, E.; Szlyk, E.: Pol. J. (Chem) (1978), 52, (6), 1119-25
- 2.30 BARANGÉ, X. Tesina. Universidad de Barcelona, (1976)
- 2.31 IRANZO, V., Oliva, J.I. y Herrera, J.: Circ. Farm. 269, 153 (1981).
- 2.32 HERRERA, J.; Oliva, J.I. y Iranzo, V.: Circ. Farm. 271, 153 (1981).
- 2.33 OLIVA, J.I.; Herrera, J. y Iranzo, V.: Circ. Farm. (Pendiente de publicación).

### 3.- DATOS ESTRUCTURALES DE LOS ACETATOS

### 3.- DATOS ESTRUCTURALES DE LOS ACETATOS

El estudio de las estructuras nos permite conocer la situación de las moléculas de agua en la estructura cristalina del acetato correspondiente. Es de gran interés el distinguir posiciones estructurales no equivalentes, cuando esta distinción es posible, entre las moléculas de agua, ya que, a través de esta distinción, podremos plantear etapas de deshidratación sucesivas.

El estudio de la situación de las moléculas de agua en los distintos acetatos, nos será de gran utilidad en la interpretación de los resultados proporcionados por el análisis térmico diferencial.

#### Estructuras cristalinas de acetatos

Las estructuras de los acetatos de magnesio, cobalto, manganeso y cadmio han sido determinadas (3.1, 3.3, 3.4,

3,8).

La estructura cristalina del acetato de estroncio cuyo hidrato es punto de partida de nuestro estudio, no es conocida

### Estructura del acetato de magnesio tetrahidratado

Cristaliza en el sistema monoclinico y su grupo espacial es el  $P2_1/A$  (3.1).

Shankar, Khubchandani y Padmanabhan (3.2.) interpretan que los dos grupos acetato son coplanares y el ión magnesio ocupa el centro de simetría. Cada ión magnesio, está rodeado por cuatro moléculas de agua y por dos átomos de oxígeno, pertenecientes cada uno de ellos a grupos acetato distintos; el otro átomo de oxígeno de cada uno de los grupos acetato está enlazado por puente de hidrógeno a una molécula de agua, de las cuatro coordinadas al magnesio central. La distancia de enlace entre el ión magnesio y las dos moléculas de agua coordinadas a este magnesio y unidas al oxígeno de los grupos acetato enlazados al mismo ión magnesio central es de  $2,08 \overset{\circ}{\text{Å}}$ . La distancia de enlace entre el ión magnesio y las dos moléculas de agua restantes es de  $2,07 \overset{\circ}{\text{Å}}$ . La distancia Mg-O es de  $2,11 \overset{\circ}{\text{Å}}$ .

Las moléculas de agua ocupan, pues, dos posiciones estructurales distintas.

### Estructura del acetato de cobalto tetrahidratado

La estructura de estos acetatos ha sido descrita por Van Niekerk y Schoening (3.3), estableciendo que cada ión de cobalto está rodeado octaédricamente por cuatro moléculas de agua y por dos átomos de oxígeno, los cuales pertenecen a grupos acetato diferentes. El otro átomo de oxígeno del grupo acetato está unido por enlaces de hidrógeno, de longitud  $2,59 \text{ \AA}$ , a una de las moléculas de agua coordinadas al de cobalto. Los dos grupos acetato y las cuatro moléculas de agua, que constituyen el entorno más próximo del átomo metálico, están unidos fuertemente por enlaces de hidrógeno a grupos semejantes, que rodean otros iones metálicos en la estructura.

La forma como ésto se realiza es la siguiente: una molécula de agua está enlazada a los grupos citados por enlace de hidrógeno, a una distancia de  $2,66 \text{ \AA}$  y el átomo de oxígeno de un grupo acetato está unido al ión metálico y también, por un segundo enlace de hidrógeno, a distancia de  $2,64 \text{ \AA}$ , a un átomo de oxígeno de un grupo acetato adyacente en la estructura.



Las distancias  $\text{Co-H}_2\text{O}$  presentan los dos valores de  $2,11 \text{ \AA}$  y de  $2,06 \text{ \AA}$ , lo cual justifica la existencia de dos posiciones estructurales distintas para las moléculas de agua, de forma similar a lo que hemos descrito para el acetato de magnesio tetrahidratado.

Las cuatro moléculas de agua unidas a ión metálico no son exactamente equivalentes. Dos de ellas son equivalentes, ya que tienen todos sus protones implicados en enlaces de hidrógeno. Un protón de cada molécula de agua forma un enlace de hidrógeno, de longitud  $2,66 \text{ \AA}$ , con un átomo de oxígeno de un grupo acetato que, a su vez, está unido al ión metálico. El otro protón de cada una de estas moléculas de agua forma enlaces de hidrógeno de longitud  $2,64 \text{ \AA}$  con los átomos de oxígeno adyacentes de grupos acetato no enlazados al metal o con grupos estructurales vecinos. De este modo, dos de las moléculas de agua coordinadas al ión metálico originan la formación de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares.

Las dos moléculas de agua restantes son equivalentes y presentan solamente un enlace de hidrógeno intramolecular, de longitud  $2,59 \text{ \AA}$ , con el átomo de oxígeno del grupo acetato que no está directamente unido al ión metálico. El segundo protón de cada una de estas moléculas de agua, no está suficientemente próximo a ninguna carga negativa para

formar algún enlace por puente de hidrógeno.

### Estructura de acetato de manganeso tetrahidratado

El acetato de manganeso tetrahidratado cristaliza en sistema monoclinico y su grupo espacial es el  $P2_1/c$ . Según Tranqui, Burllet, Filhol y Thomas (3.4) la celda unidad está formada por seis unidades formulares.

Los iones de manganeso están situados en el plano bc, o a lo sumo, a distancias de  $0,02 \text{ \AA}$  del mismo. Los planos bc, es decir, los planos que contienen iones manganeso están separados entre sí  $9,7 \text{ \AA}$  y, probablemente unidos por enlaces de hidrógeno. La debilidad del enlace entre estos planos explica que el compuesto sea facilmente exfoliable. Los iones metálicos están unidos entre sí, por puentes acetato de diferente naturaleza. (3.5 y 3.6).

Según Bertaut y colaboradores (3.7) alrededor del primer ión de manganeso se sitúan seis átomos de oxígeno pertenecientes a seis grupos acetato distintos, dichos átomos de oxígeno se hallan en los vértices de un octaedro distorsionado. Un segundo ión manganeso está rodeado por cuatro acetatos y dos átomos de oxígeno de dos moléculas de agua.

Dos de los cuatro acetatos, los que están en el mismo plano, están unidos a las moléculas de agua por puentes de hidrógeno.

Las dos moléculas de agua son equivalentes.

### Estructura del acetato de cadmio dihidratado

Según Van Niekerk y Schoening (3.8) el acetato de cadmio dihidratado cristaliza en el sistema ortorrómbico, su grupo espacial es  $p2_12_12_1$ . Cada celda unidad está formada por cuatro unidades formulares.

El ión cadmio presenta número de coordinación siete. (3.9). Los siete átomos que lo rodean son de oxígeno, cinco pertenecientes a grupos acetato y dos pertenecientes a dos moléculas de agua.

Los grupos acetato son bidentados y planares. Uno de los dos oxígenos del grupo acetato está en posición puente entre dos iones cadmio.

En este acetato existen numerosos enlaces por puente de hidrógeno en los que intervienen todos los átomos de oxígeno, incluso los del agua y todos los hidrógenos de todas las moléculas de agua. Sólo hay un oxígeno de los gru-

pos acetato, el oxígeno en situación puente, que no se implica en ningún enlace de hidrógeno.

BIBLIOGRAFIA

- 3.1 WELLS, A.F.: "Estructural Inorganic Chemistry". 3<sup>a</sup>.  
ed. 992.
- 3.2. SHANKAR, J., Khubchandani, P.G. y Padmanabhan, V.M.:  
Proc. Indian Acad. Sciences. Bombay, 1957.
- 3.3 VAN NIEKERK, S.N. y Schoening, R.F.L.: Acta Cryst.  
(1953), 6, 609.
- 3.4 TRANQUI, D., Burlet, P., Filmol, A. y Thomas, M.:  
Acta Cryst. (1977), B33, 1357-61.
- 3.5 MARTIN, R.L., Waterman, H.: J. Chem. Soc. (1959),  
1359.
- 3.6. MARTIN, R.L.: J. Chem. Soc. (1959), 2960.
- 3.7. BERTAUT, E.F. y Tranqui, D. y otros.: Acta Cryst.
- 3.8 VAN NIEKERK, S.N. y Schoening, F.R.L.: Acta Cryst.  
(1953), 6, 227.
- 3.9 HARRISON, W. y Trotter, J.: J. Chem. Soc. Dalton  
(1972), 956-60.

4.- SINTESIS Y ANALISIS DE COMPLEJOS

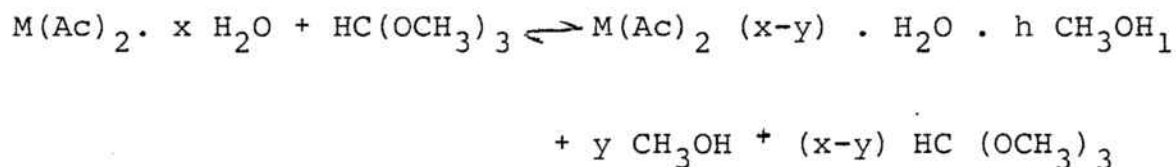
METANOLICOS

#### 4.- SINTESIS Y ANALISIS DE COMPLEJOS METANOLICOS

Como se indicó anteriormente, en la Introducción de esta Memoria, nuestro trabajo experimental ha consistido en obtener y estudiar complejos metanólicos de acetatos metálicos de algunos elementos de los grupos II<sup>a</sup> y I<sup>a</sup> serie de transición.

Consultada la bibliografía, se localizaron varios trabajos, (4.1), (4.2), (4.3) y (4.4), en los que se utiliza el trietilortoformiato y el trimetilortoformiato como agentes deshidratantes.

En los trabajos que acabamos de mencionar, el trimetilortoformiato reacciona con las moléculas de agua coordinadas a un catión metálico. Esta reacción transcurre con desprendimiento de calor y el producto que se forma es metanol según la siguiente reacción:



Después de un estudio detenido de estos trabajos, se pensó en la posibilidad de metanolizar los acetatos metálicos, sometiéndolos a la acción conjunta de trimetilortoformiato y metanol, ya que los acetatos, en general, no se disuelven en trimetilortoformiato y sí en metanol,

Constantes físico-químicas del trimetilortoformiato:

Rango del punto de ebullición ..... 103 - 105°C

Densidad a 20°C, en gr/cc ..... 0,9676

Constantes físicas del metanol:

Punto de ebullición ..... 64,51°C

Densidad (gr/cc) a 25°C ..... 0,7868

Los métodos de trabajo seguidos para la síntesis de estos complejos se expondrán más adelante, ya que ha sido distinto el seguido para cada catión, según las propieda-



des particulares de cada uno de ellos.

Todo el material se ha secado cuidadosamente antes de cada manipulación y se ha evitado su posterior contacto con el aire, dada la elevada humedad reinante en el laboratorio.

Una de las dificultades mayores ha sido el secado de las especies obtenidas, dada su susceptibilidad frente al aumento de temperatura (que impide el secado por acción del calor) y, como ya hemos indicado, el tener que evitar, absolutamente, la acción del agua, (que desplazaría el metanol de la especie). Tras de ensayar muchos procedimientos, adoptamos, con buenos resultados, el siguiente: una pequeña fracción de sólido mojado se extrae del matraz erlenmeyer en que se encuentra y se deposita en un crisol de placa filtrante (poro nº 3) que, previamente, se ha secado totalmente y que además, contiene una capa de metanol. Si se centrifuga directamente, sin la capa de metanol, se elimina el metanol que moja la muestra, pero no el trimetileortoformiato, quizás por su mayor viscosidad, como experimentalmente comprobamos. Por el contrario, la capa de metanol, previamente depositada en el crisol de filtración, disuelve el trimetilortoformiato y, al centrifugar, se elimina. Lo que viene a significar en realidad, un lavado indirecto con metanol.

La suspensión metanol-sustancia mojada, contenida en el crisol de placa filtrante, se introduce en un tubo ancho de centrífuga. El crisol queda apoyado en una arandela de caucho, y centrado mediante otra pieza de caucho tronco cónica dispuesta en el centro del tubo; como se muestra en la figura. El tubo de centrífuga se cierra herméticamente con una lámina de "Parafilm M", para evitar la corriente de aire húmedo que durante la centrifugación pasaría a través de la muestra. Este conjunto de operaciones se lleva a cabo en el interior de una cámara con atmósfera exenta de humedad y saturada de metanol, trabajando desde el exterior con guantes de goma. Se centrifuga a 3000 r.p.m., durante 5 minutos. De esta forma se consigue la eliminación del disolvente.

Para comprobar la validez del método de secado por centrifugación, descrito y utilizado en nuestro trabajo, utilizamos una sustancia que no coordine con el metanol, a la que se somete el mismo tratamiento de centrifugación que las muestras. Se analiza cuantitativamente el metanol retenido por esta sustancia y la cantidad encontrada se utiliza como blanco en el análisis.

La sustancia utilizada, en principio, fue sulfato de bario anhidro, con buen resultado. Ahora bien, después de varios análisis, observamos que algunos complejos tratados con trimetilortoformiato, no coordinaban con metanol, por lo que se pensó en su utilización en esta función de blanco, con la gran ventaja de ser especies de características fisicoquímicas semejantes y haber sufrido el mismo tratamiento previo. Estos complejos dan valores de metanol retenido, comprendidos entre 0,5 y 1%.

## METODOS ANALÍTICOS

### DETERMINACION CUALITATIVA DEL METANOL

La presencia de metanol, en los compuestos sintetizados, se pone de manifiesto mediante el ensayo del ácido cromotrópico ( 4.5). Para realizar dicha prueba se oxida el metanol presente a formaldehído, con permanganato potásico en medio ácido fosfórico, y posteriormente, se hace reaccionar con ácido cromotrópico (1,8 dihidroxinaftaleno-3,6-disulfónico) en medio ácido sulfúrico, dando en caso positivo una coloración azul muy intensa.

En todos los ensayos, el blanco fue agua destilada, el patrón, solución al 0,1% de metanol, en agua destilada, y se comprobó que todos los compuestos que sintetizamos daban coloración en el ensayo.

La oxidación a formaldehído se realizó con solución preparada disolviendo 3,0 gr. de permanganato potásico en 15 mls. de ácido fosfórico concentrado ( $d = 1,7$  gr/ml) y se diluye a 100 mls. Al ensayo del blanco, al del patrón y al problema se añade 1 mls. de la solución anterior. Esta oxidación se realiza en frío, dejando los tubos de ensayo en

un baño de hielo-agua. Después de un tiempo de treinta minutos, se añade bisulfito sódico sólido, para reducir el exceso de permanganato. Posteriormente se añade ácido sulfúrico concentrado. Toda la operación debe realizarse a baja temperatura. Después, se añaden 2 ó 3 mls de reactivo (solución al 5% de la sal disódica del ácido cromotrópico en agua) y se mantiene la solución resultante en un baño, a unos 60°C, durante media hora. La aparición de color azul intenso, indica la presencia de metanol.

## DETERMINACION CUANTITATIVA DE METANOL Y AGUA

La determinación cuantitativa de metanol y agua se ha realizado por cromatografía de gases con inyección de muestra líquida.

Mediante la cromatografía de gases podemos separar los componentes volátiles de la muestra. Cada componente su ministra tres unidades de información: posición, altura y anchura de los picos en el cromatógrama. La posición, un so lo parámetro, expresado cuantitativamente como dato de retención, suministra la información cualitativa y los otros proporcionan la información cuantitativa.

Los análisis se han realizado con un cromatógrafo de gases marca Carlo Erba, modelo ATC/f serie 410, con una co lumna cromatográfica Chromosorb 102, 60/80 mesh. y detector de conductividad térmica.

Este tipo de detectores, llamados también "catarómetros", son del tipo comparativo, ya que proporcionan una señal eléctrica por comparación entre las conductividades térmicas del gas portador puro, y del gas portador llevando cada componente separado por la columna cromatográfica.

Para realizar la medida de dichas conductividades se

disponen, en dos celdas separadas, dos elementos calentados eléctricamente y cuya resistencia es función de su temperatura. El gas, al pasar un contacto con los elementos, provoca el enfriamiento de los mismos, de acuerdo con el valor de la conductividad térmica del propio gas.

Como elementos sensibles en uno de estos detectores se utilizan filamentos de metal.

Los filamentos metálicos se caracterizan porque su resistencia al paso de la corriente eléctrica varía de forma inversa con la temperatura.

Las dos resistencias se hallan conectadas como brazos de un puente de Wheatstone, al cual se aplica una diferencia de potencial, procedente de una fuente de energía eléctrica. La señal es la diferencia de potencial, que manifiesta el desequilibrio entre los brazos del puente.

Este tipo de detectores son menos sensibles que los detectores de ionización por llama, pero ha sido elegido para nuestro trabajo porque nos permite determinar a la vez el metanol y el agua en los complejos que contienen los dos elementos.

Para simplificar el problema del análisis cualitativo el cromatograma se ha registrado en las condiciones óp-

timas, con lo que se consigue que los picos estén totalmente separados y que cada uno de ellos corresponda a un solo componente. Obtenemos tres picos cromatográficos, el primero, con un tiempo de retención de 80 segundos, que corresponde al agua, el segundo, con un tiempo de retención de 150 segundos, que corresponde al metanol, y el tercero, con un tiempo de retención de 330 segundos, que corresponde a la acetona, substancia que se utiliza para solubilizar los complejos metanólicos. Los tres picos cromatográficos están totalmente separados y cada uno de ellos corresponde a un solo compuesto, lo que nos permitirá utilizar este método analítico para la determinación cuantitativa de metanol y agua.

Para la interpretación cuantitativa del cromatograma utilizaremos como parámetro el área del pico cromatográfico.

La relación existente entre el área del pico y los diferentes parámetros de los detectores de conductividad térmica es:

$$E_i = KC_i \quad (1)$$

siendo E la señal registrada; C, la concentración y K, el factor de respuesta, para un componente i. El área del pico vendrá dada por:



$S_i = \int E dt$  (2), de las ecuaciones (1) y (2) resulta:

$$S_i = K \int C dt \quad (3)$$

pero, por otro lado

$C dt = \frac{1}{q} d M_i$  (4) donde  $q$  es el caudal volumétrico de la fase móvil a través del detector y  $M_i$ , la masa del componente  $i$ . Sustituyendo en la ecuación (3) el término  $C dt$  de la ecuación (4) y una vez integrado a caudal constante, resulta:

$S_i = \frac{K}{q} M_i$  (5) y despejando la cantidad de componente tenemos:  $M_i = \left(\frac{1}{K}\right) \cdot q \cdot S_i$  que demuestra la relación existente entre el área del pico y la cantidad de componente detectada.

Para interpretar cuantitativamente el cromatograma se requiere un calibrado del cromatógrafo que permita conocer la relación real que, para cada componente, existe entre el área del pico y la cantidad de componente presente en una muestra, de forma que todos los picos, adecuadamente corregidos, sean comparables.

Para realizar el calibrado del cromatógrafo se introducen en el cromatógrafo mezclas de calibrado, en proporciones conocidas, de los compuestos que contiene el problema

que posteriormente se vaya a analizar. Los componentes se reconocen cualitativamente, como se ha dicho anteriormente, por sus tiempos de retención, y se anotan las áreas de los picos a que dan lugar las distintas proporciones de los mismos. Obtenidos los datos, se realizarán curvas de calibrado representando las áreas de los picos frente a concentraciones porcentuales en moles, peso o volumen.

Las condiciones que han de cumplir los ensayos de calibrado, para que puedan utilizarse en la interpretación posterior de los cromatogramas, son:

- Igual volumen de muestra en el calibrado y en los ensayos analíticos.
- Comprobación frecuente del calibrado.
- Las mezclas de calibrado deben contener todos los componentes que cabe esperar en las mezclas problema.
- Tanto en los ensayos de calibrado como en los analíticos se deberán controlar con el mayor cuidado la igualdad y constancia de las condiciones operativas. (Temperatura, caudales, etc.)

Las mezclas de calibrado que se han realizado son:

	Metanol	0,5 ml.
Mezcla nº 1	H <sub>2</sub> O destilada	0,2 ml.
	Acetona c.s. para	10 ml.
	Metanol	1 ml.
Mezcla nº 2	H <sub>2</sub> O destilada	0,4 ml.
	Acetona c.s. para	10 ml.
	Metanol	1,5 ml.
Mezcla nº 3	H <sub>2</sub> O destilada	0,8 ml.
	Acetona c.s. para	10 ml.
	Metanol	2 ml.
Mezcla nº 4	H <sub>2</sub> O destilada	1,5 ml.
	Acetona c.s. para	10 ml.

Para preparar las muestras problema, se toma acetona y se añade la muestra problema, previamente pesada, y se completa con acetona hasta 10 ml. Se agita hasta que la sustancia se ha disuelto totalmente. El área de los picos se interpola en la gráfica de calibración, para obtener la cantidad de metanol que lleva la muestra problema.

Las condiciones operativas que se han mantenido para obtener los cromatogramas de las mezclas de calibración y de las sustancias problema son las siguientes:

- Cromatógrafo:

Presión gas portador	1,2 atmósferas
Flujo gas portador	60-70 ml/min.
Temperatura columna	125°C
Temperatura inyector	200°C
Detector	150 mA
Atenuación	1
Volumen de muestra	0,5 µl.

- Registrador:

Velocidad del papel	300 mm/hora.
---------------------	--------------

## DETERMINACION DE CARBONO E HIDROGENO

Los datos experimentales para la determinación de C e H se obtuvieron con un Analizador Automático Carlo Erba, Mod. 1104, perteneciente al Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona.

Se trata de un instrumento proyectado para la determinación simultánea del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno en compuestos orgánicos.

A partir de la pesada de la muestra, el instrumento es de manejo totalmente automático.

Las muestras se introducen en cápsulas ligeras de un metal fácilmente fusible. La introducción de muestras se realiza dejándolas caer en un tubo vertical de cuarzo, calentado a 1100°C. Esta operación se realiza en un circuito cerrado, por el que circula una corriente de combustión instantánea de la muestra, el gas portador se enriquece temporalmente con oxígeno puro. El tubo reactor, de cuarzo, contiene una mezcla catalítica que hace que la combustión de la muestra se produzca de forma cuantitativa.

La mezcla de los gases de combustión arrastrados por el gas portador, pasa a través de virutas de cobre, calen-

tadas a 650°C, para eliminar el exceso de oxígeno que puede acompañar a la mezcla. A continuación, se produce la reducción de los óxidos de nitrógeno, originados en la combustión, a N<sub>2</sub>.

La mezcla de gases se introduce en una columna cromatográfica. Esta columna se mantiene a una temperatura de 120°C. La fase estacionaria de la columna cromatográfica utilizada es el polímero viniletilbenceno-divinilbenceno.

Los componentes de la mezcla gaseosa se separan, a su paso por la columna, y eluyen en el siguiente orden: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

A la salida de la columna, los gases formados pasan por un detector a conductividad térmica, que da una señal eléctrica proporcional a la cantidad de cada componente. Esta señal acciona un registrador potenciométrico y, paralelamente, un integrador.

El instrumento se calibra mediante la combustión de sustancias de composición conocida.

El cálculo de la concentración de un elemento en una muestra determinada, podemos expresarlo del siguiente modo:

Por ejemplo, para el C,

$$\% C = \% C_p \cdot \frac{p_p}{p_m} \cdot \frac{V_m^C - V_b^C}{V_p^C - V_b^C}$$

$\% C_p$  tanto por ciento de carbono en el patrón

$p_p$  peso del patrón

$p_m$  peso de la muestra

$V_m^C$  área del carbono de la muestra

$V_b^C$  área del blanco para el carbono

$V_p^C$  área del carbono del patrón

Las muestras han de permanecer un tiempo variable, antes de la combustión, a temperaturas que generalmente son superiores a los 300°C. Por ello, los productos caracterizados como solvatos metanólicos no dan buenos resultados y se obtienen en estos casos bajos valores de C e H, respecto a los calculados, ya que las cápsulas que encierran las muestras no están selladas herméticamente y se producen pérdidas de la fracción más volátil, metanol.

ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA Sr y Mn

En la EAA (4,6) se rompen los enlaces químicos del elemento a determinar en la muestra y se sitúa en un estado fundamental, en el que no está excitado ni ionizado. Entonces, es capaz de absorber radiación por líneas discretas de pequeña amplitud de banda, y que son las mismas líneas que emitiría si el elemento estuviese excitado.

La bibliografía describe un gran número de formas propuestas para liberar los elementos de interés de sus enlaces químicos, pero, casi siempre, la disociación se lleva a cabo calentando la muestra en una llama.

Las estrechas líneas de emisión, que deben ser absorbidas por la muestra, se obtienen por medio de una lámpara de cátodo hueco, que es una lámpara llena de argón o neón a baja presión, con el cátodo constituido por el elemento investigado. Este tipo de lámparas emiten, únicamente, el espectro del elemento deseado, junto con el del gas que las llena.

Las determinaciones se han realizado en un espectrofotómetro de absorción atómica "PYE-UNICAM", modelo S0 1900.

Este instrumento pertenece al Servicio de Espectroscopia de la Universidad de Barcelona.



Para el Sr la absorción es lineal entre 0,5 y 5 ppm.  
y para el Mn entre 0 y 10 ppm.

DETERMINACIONES GRAVIMETRICAS

## DETERMINACION DEL MAGNESIO (4.7)

El magnesio se precipita con 8 hidroxiquinoleina y pesa como 8 hidroxiquinoleato de Mg.

## Método:

- Se toma un peso de sustancia que contenga del orden de 0,03 gr de magnesio.
- Se disuelve con 225 ml de agua destilada
- Se añaden 5 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$
- Se precipita con 10 ml de solución acuosa, al 5%, de 8 hidroxiquinoleina
- Se calienta a ebullición
- Se deja reposar de 20 a 30 minutos
- Se filtra en crisol de placa poroso del nº 3
- El precipitado se lava con solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 1%
- Se seca a  $160^\circ\text{C}$  durante dos horas.

Cálculos:

$$\% \text{ de magnesio} = 7,78 \frac{P}{S}$$

P = gramos de precipitado

S = peso de sustancia en gramos

## DETERMINACION DE COBALTO (4.8)

Se precipita con antranilato sódico y se pesa como antranilato de cobalto,  $\text{Co} (\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ .

## Método:

- Se toma un peso de muestra que contenga, aproximadamente, 0,10 gr de cobalto.
- Se disuelve en 250 ml de agua destilada
- El pH debe tener un valor comprendido entre 4,5 y 5
- Se calienta a ebullición y se añade, con agitación, 15 a 20 ml de solución de antranilato sódico, al 3%.

- Se continúa la ebullición durante 5 minutos más.
- Se deja en reposo de 10 a 15 minutos y se filtra, con crisol de placa porosa del nº 4.
- Se lava con solución de antranilato sódico al 0,15%, previamente enfriada, y después con alcohol.
- Se seca a 110-120° hasta peso constante.

Cálculos:

$$\% \text{ de cobalto} = 17,80 \frac{P}{S}$$

P = gramos de precipitado

S = gramos de sustancia

## DETERMINACION DE CADMIO (4.9)

El cadmio se precipita con antranilato sódico y se pesa como antranilato de cadmio,  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ .

## Método:

- Se toman 150 ml de una solución que contenga como máximo, 0,1 gr de cadmio.
- Se neutraliza la solución con carbonato sódico, al 3%.
- Se calienta a ebullición y se añaden 25 ml de solución acuosa de antranilato sódico, al 3%.
- Se deja enfriar durante una hora y se filtra por placa porosa del nº 4.
- Se lava el precipitado con 50-75 ml de reactivo diluido a 1:20 y después, con alcohol.
- Se seca a 105-110°C, hasta peso constante.

## Cálculos:

$$\% \text{ de cadmio} = 29,24 \frac{P}{S}$$

P = peso precipitado, en gramos

S = peso de sustancia en gramos

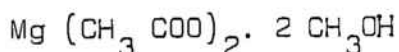
TRATAMIENTO DEL ACETATO DE MAGNESIO TETRAHIDRATADO CON TRIMETILORTOFORMIATO, EN EXCESO DE METANOL

A 5 gr. de acetato de magnesio se adicionan 10 ml. de metanol. Con agitación magnética consigue disolverse en

5-10 min. Lentamente, a la solución se le añaden 10 ml. de trimetilortoformiato y aparece una coloración blanquecina que desaparece agitando, la temperatura desciende notablemente. Dejando en reposo la disolución en pocos días aparecieron unos cristales pequeños.

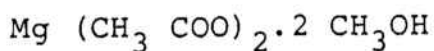
Estos cristales se secan y se analiza cualitativamente el metanol. El resultado de este análisis es positivo.

La especie obtenida corresponde a la fórmula



de acuerdo con los resultados experimentales que figuran a continuación.

Resultados experimentales y valores teóricos para el compuesto



	Valor teórico en%	Valor hallado en%
Mg	11,77	11,72
Metanol	31,03	30,6
Agua	0,00	0,0



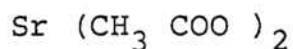
TRATAMIENTO DEL ACETATO DE ESTRONCIO HEMIHIDRATADO CON  
TRIMETILORTOFORMIATO EN EXCESO DE METANOL

El acetato de estroncio hemihidratado no se disuelve en metanol. Primero se disuelven 5 gr. del acetato en 10 mo de ácido acético glacial. Se añaden 10 ml. de metanol y 10 ml. de trimetilortoformiato.

Se deja cristalizar, a temperatura ambiente y en atmósfera de metanol. A los pocos días aparecen pequeños cristales.

El resultado del análisis cualitativo del metanol es negativo.

La especie obtenida corresponde a la fórmula:



de acuerdo con los resultados experimentales que figuran a continuación.

Resultados experimentales y valores teóricos para el  
compuesto Sr (CH<sub>3</sub> COO)<sub>2</sub>.

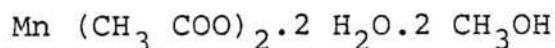
	Valor teórico en %	Valor hallado en %
Sr	42,59	41,7
Agua	0	0
Metanol	-	-
C	23,36	24,0
H	1,96	1,8

## TRATAMIENTO DEL ACETATO DE MANGANESO, EN EXCESO DE METANOL

Se disuelven 5 gr. de acetado de manganeso en 10 ml. de metanol. A esta disolución se añaden, lentamente, 10 ml. de trimetilortoformiato y se deja cristalizar a temperatura ambiente y en atmósfera de metanol. Cristaliza bien pero los cristales y el líquido sobrenadante se vuelven de color marrón oscuro. Para evitar esta coloración provocada por el inicio de hidrólisis, se añade a una disolución igual a la anterior, 5 ml. de ácido acético, de 99,75% de riqueza, con el fin de reprimir la hidrólisis.

Se deja cristalizar a temperatura ambiente y en atmósfera de metanol. En pocos días se forman hermosos cristales de color rosa pálido. Estos cristales se secan, por el método ya descrito, y se investiga cualitativamente el metanol. El resultado es positivo.

La especie obtenida corresponde a la fórmula:



según los análisis cuantitativos realizados cuyos resultados se indican a continuación.

Resultados experimentales y valores teóricos para el compuesto Mn (CH<sub>3</sub> COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O · 2 CH<sub>3</sub>OH

	Valor teórico en %	Valor hallado en %
Mn	20,11	20,5
Agua	13,19	13,6
Metanol	23,46	23,9

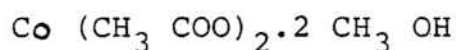
TRATAMIENTO DEL ACETATO DE COBALTO TETRAHIDRATADO CON  
TRIMETILORTOFORMIATO, EN EXCESO DE METANOL

El acetado de cobalto hidratado se disuelve bien en metanol, lo que permite disolver 5 gr. del acetato en 10 ml. de metanol. Lentamente, a la solución se le añaden 10 ml. de trimetilortoformiato.

A los pocos días aparecieron unos cristales pequeños, pero bien formados.

Estos cristales se secan y se analizan cualitativamente en el metanol. El resultado es positivo.

La especie obtenida es:



según los análisis descritos y cuyos resultados se expresan a continuación.

Resultados experimentales y valores teóricos para el compuesto  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

	Valor teórico en %	Valor hallado en %
Co	24,44	25,27
Agua	0	0
Metanol	26,58	27,2

TRATAMIENTO DEL ACETATO DE CADMIO DIHIDRATADO CON TRIMETIL-  
ORTOFORMIATO, EN EXCESO DE METANOL

A 5 gr. de acetado de cadmio se adicionan 10 ml. de metanol. Se disuelve bien. A la disolución se le añade lentamente 10 ml. de trimetilortoformiato.

Se deja cristalizar a temperatura ambiente y en atmósfera de metanol.

A los pocos días aparecen cristales. Se secan y se investiga cualitativamente el metanol. El resultado es negativo.

Se prepara otra disolución, igual a la anterior, y se calienta a 55°C, en baño-maría, durante 17 horas. Se deja cristalizar en las mismas condiciones que la disolución anterior. Se forman pequeños cristales que se secan y se investiga cualitativamente el metanol. El resultado también es negativo.

Los análisis cuantitativos, que figuran a continuación, indican que en los dos casos la especie obtenida es:  
 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Resultados experimentales y valores teóricos para el compuesto  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

	Valor teórico en %	Valor hallado en %
Cd	48,77	48,90
Agua	-	-
Metanol	-	-
C	20,84	21,3
H	2,62	2,5



BIBLIOGRAFIA

- 4.1 VAN LEENWEN, P.W.N.N.: Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas (1967), 86, 247-53.
- 4.2 VAN INGEN SCHENAN, A.D.; GROENEVELD, W.L. y REEDIJK, I: Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas (1972), 91, 88-94.
- 4.3 FRANZ, G.: J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25, 737.
- 4.4 GALVEZ, J.: Tesis Doctoral. Universidad de Murcia (1971).
- 4.5 "Association of Official Agricultural Chemists". Official Methods of Analysis, pag. 138 (1965).
- 4.6 HERBERT, H.: "Principios y empleo de la AAS". Advances in Chemistry series, nº 73.
- 4.7 FURMAN, N.H.: Standard Methods of Chemical Analysis Volumen I. Sixth Edition, pag. 1134.
- 4.8 VOGEL, A.J.: A text book of quantitative Inorganic Analysis. Third Edition. Longmans (pag. 530).
- 4.9 VOGEL, A.J.: Obra citada, pag. 495.

5.- DIFRACCION DE RAYOS X

## 5.- DIFRACCION DE RAYOS X

El espectro de difracción de rayos X de una sustancia cristalina depende de la dimensión de la celda cristalina y del ordenamiento de los átomos, iones o moléculas que la constituyen. Toda sustancia cristalina presenta un espectro, en el cual el número, localización e intensidad de las líneas son específicos de su estructura.

El método más usado es el de Debye-Scherrer o de difracción de polvo. Las muestras de cristales se preparan *pulverizando* los cristales más grandes hasta obtener un polvo fino y luego compactando estas partículas para obtener el agregado orientado al azar.

La muestra, pulverizada y compactada, se monta de forma adecuada en el centro de una cámara cilíndrica y se somete a una radiación monocromática. La orientación caótica de muchos cristales asegura que siempre se puede disponer de un plano característico de la red cristalina, pa

ra cualquier ángulo de incidencia y, por consiguiente, en el espectro aparecen líneas correspondientes a cada uno de los planos de la red.

Durante mucho tiempo se ha buscado una alternativa a la película fotográfica en el registro de los rayos difractados. Esta alternativa ha sido los contadores Geiger, contadores proporcionales de flujo o de centellero, etc., que han permitido el registro directo de los diagramas de difracción.

La obtención de gráficas ha facilitado la lectura de los ángulos y de las intensidades de las líneas. A partir de los ángulos, aplicando la ley de Bragg, podemos hallar los espaciados de la red, valores  $d$ .

$$d = \lambda/2 \text{ sen } \theta$$

Una tabla de valores  $d$ , con las correspondientes intensidades relativas, constituye una "huella dactilar", única de la muestra y puede utilizarse para la identificación de una sustancia sencilla. Cuando dos sustancias cristalinas tienen los espectros de difracción de rayos X distintos, se puede asegurar que se trata de especies químicas diferentes. Si la sustancia que se estudia es una mezcla, el registro gráfico de la difracción de rayos X, es la superposición de todas las líneas provocadas por los va

rios componentes, en relación con sus proporciones relativas.

Muchas de las configuraciones estructurales que determinan el carácter general de un diagrama de polvo, permiten la sustitución de átomos químicamente distintos en algunas de las posiciones de la celda. Cuando esto ocurre, la muestra de polvo evidencia líneas más fuertes, y mantiene sus características generales, pero las posiciones precisas de las líneas, y los valores de sus intensidades relativas, pueden verse afectados por los distintos tamaños y potencias diferentes de los átomos introducidos en la sustitución.

Se han obtenido los diagramas de rayos X de los acetatos hidratados y de las sustancias sintetizadas. Estos espectros se han estudiado comparativamente, para demostrar que las sustancias sintetizadas son cristalinas, distintas de las de partida y que no están constituidas por mezclas.

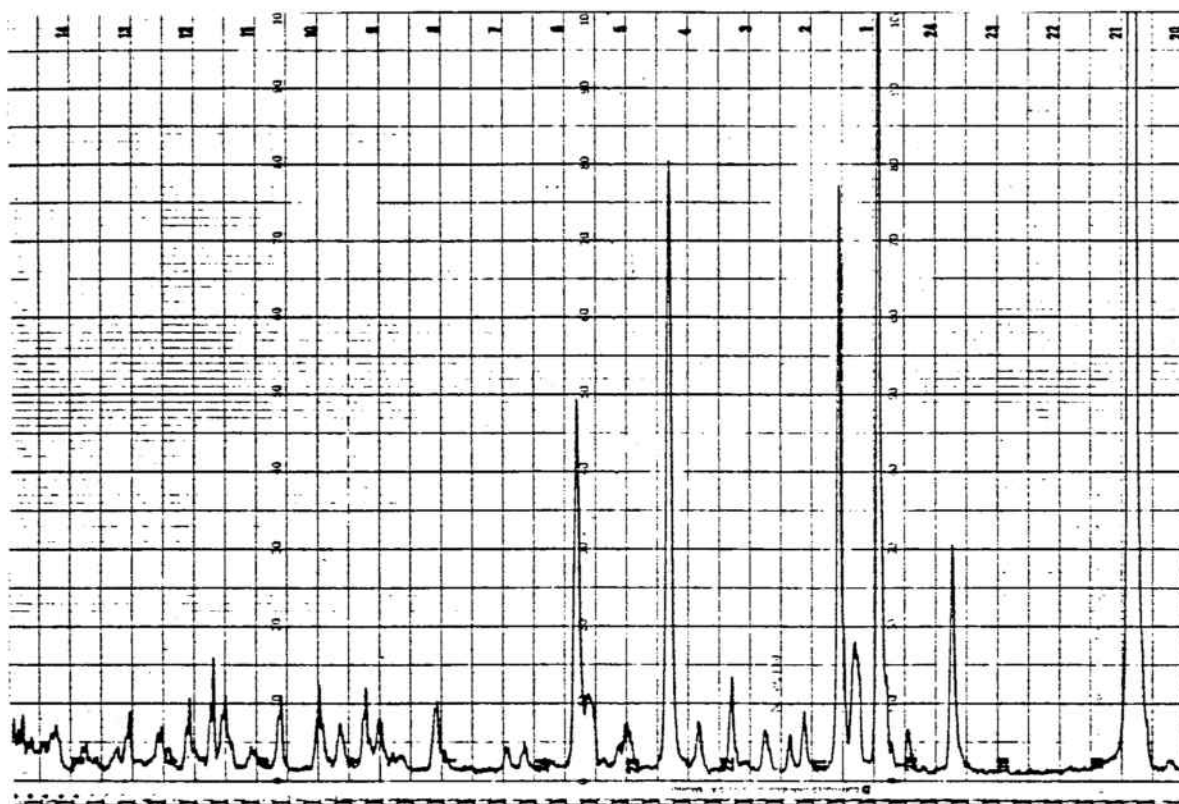
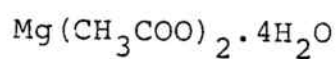
La obtención de los diagramas de rayos X de los acetatos hidratados no ha presentado dificultad alguna.

En la obtención de los diagramas de rayos X de los acetatos metanólicos, se ha mantenido la cámara del difractómetro sturada de metanol, para evitar la descomposi-

ción de las especies.

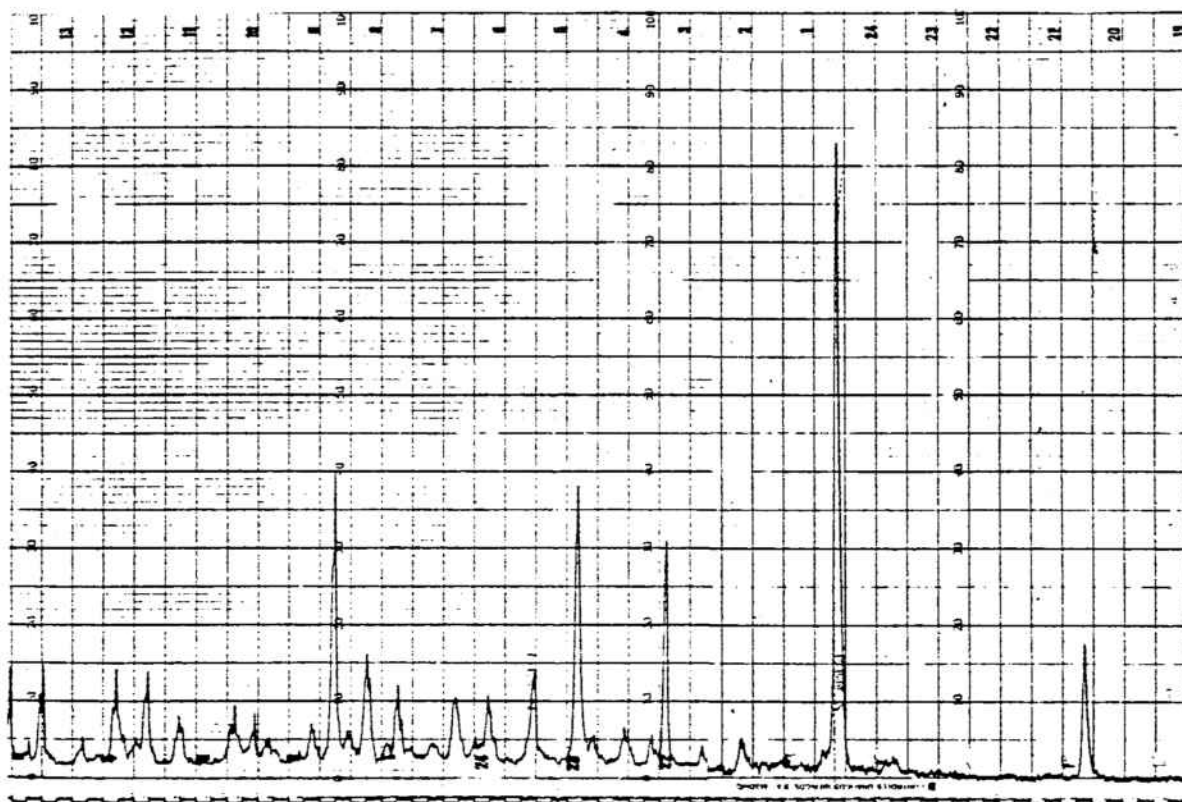
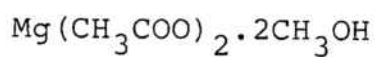
Todos los diagramas han sido realizados en un difractómetro automático Philips equipado con fotocontador de Geiger-Muller.

## DIAGRAMA DE POLVO DE LA ESPECIE



<u>2θ obs</u>	<u>d en Å</u>	<u>I</u>
11,70	7,5571	100
18,50	4,7919	30
20,85	4,2568	100
21,60	4,1106	20
22,10	4,0187	80
25,60	3,4767	15
27,60	3,2291	80
30,60	2,9190	50
35,10	2,5544	10
37,45	2,3994	10
38,95	2,3103	15
42,40	2,1300	15

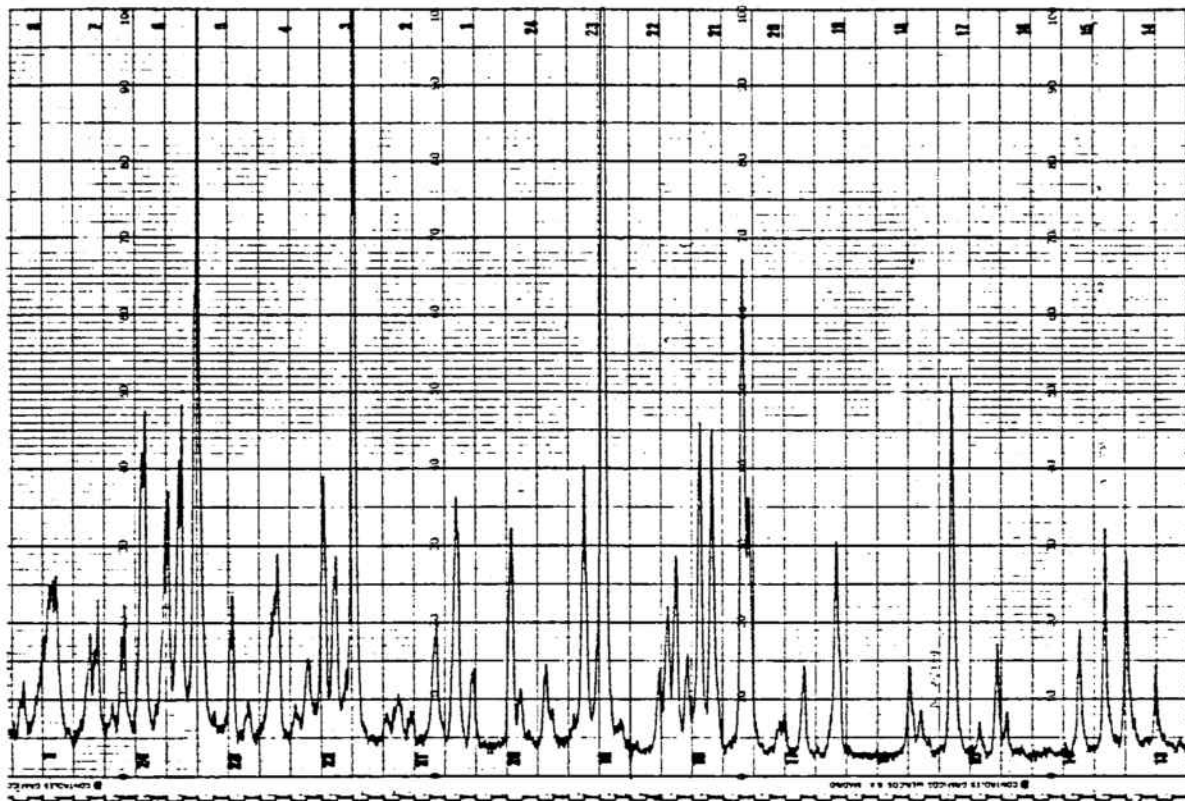
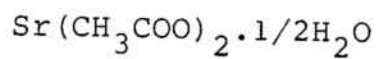
## DIAGRAMA DE POLVO DE LA ESPECIE



<u>2θ obs</u>	<u>d en Å</u>	<u>I</u>
13,20	6,7015	30
21,20	4,1872	100
26,80	3,3237	38
29,60	3,0153	45
31,10	2,8732	20
32,60	2,7444	10
33,60	2,6649	10
35,60	2,5197	15
36,50	2,4596	22
37,50	2,3963	50
43,50	2,0786	20
44,60	2,0299	20
47,00	1,9317	20

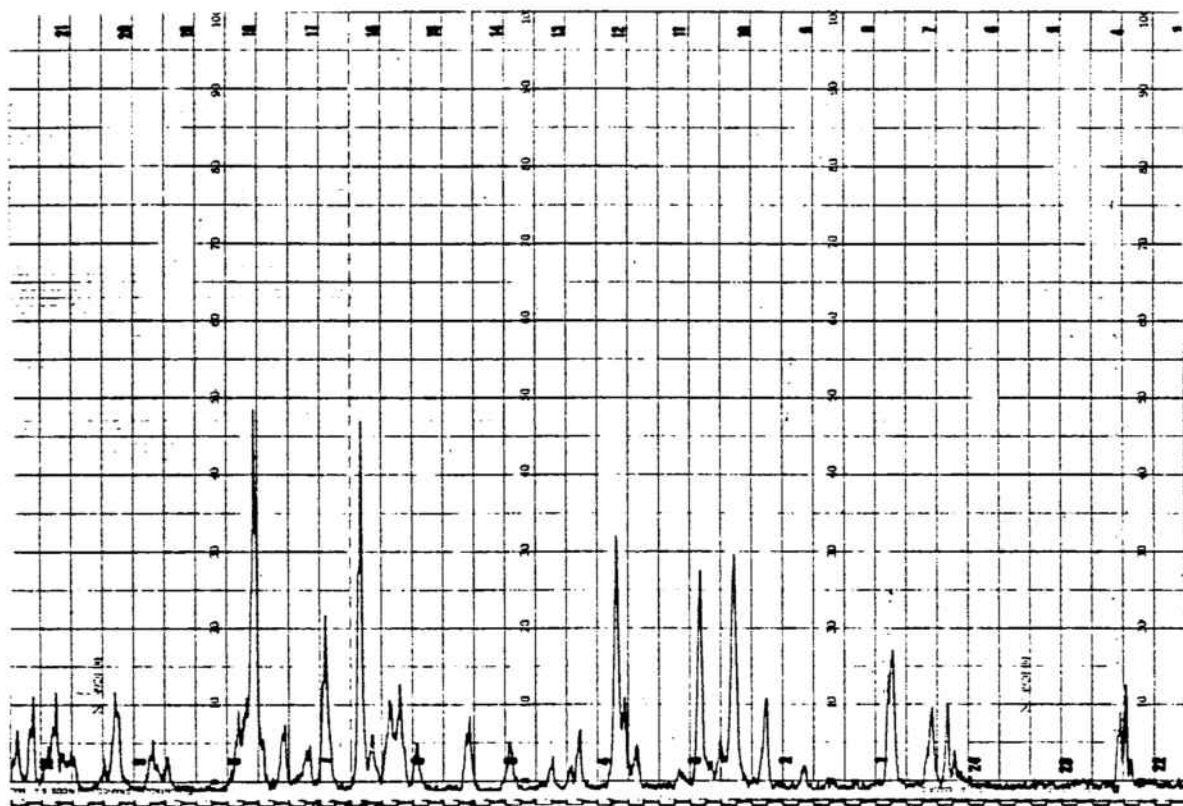
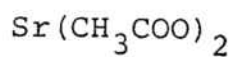


## DIAGRAMA DE POLVO DE LA ESPECIE



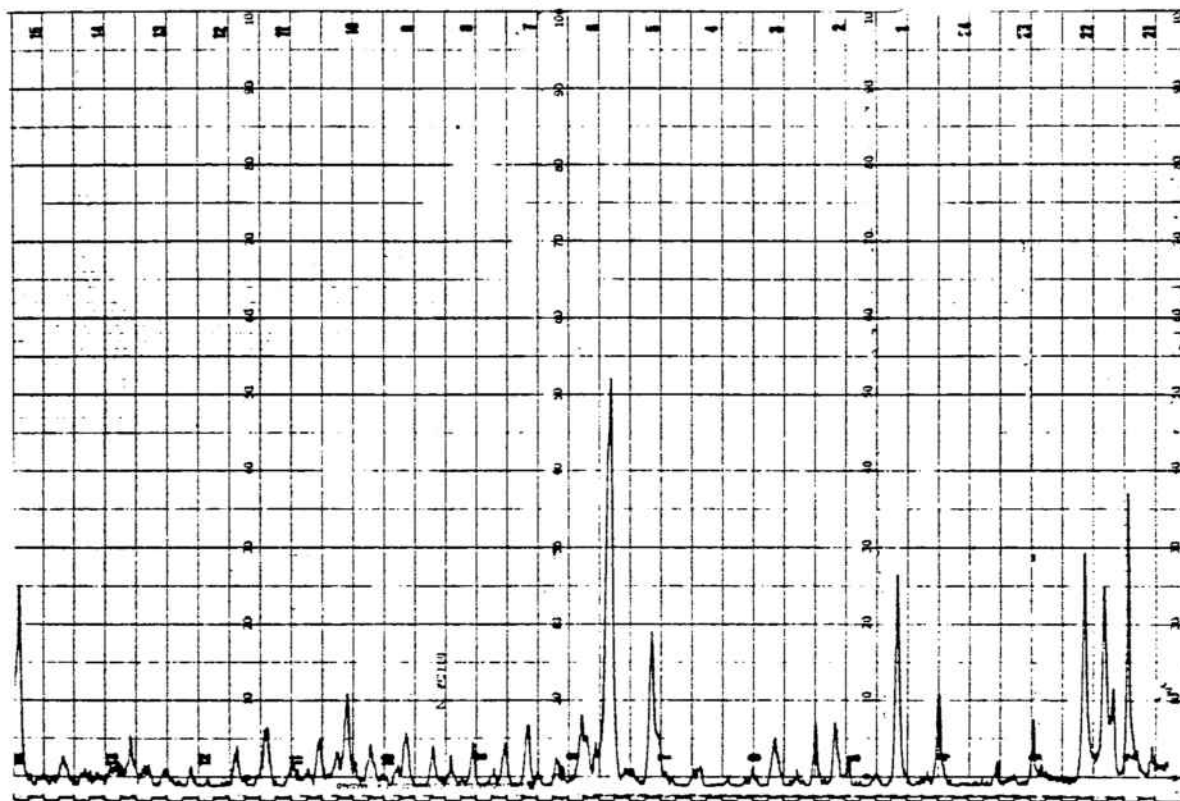
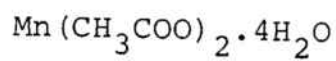
<u>2θ obs</u>	<u>d en Å</u>	<u>I</u>
13,65	6,4816	30
18,60	4,7663	50
25,35	3,5104	65
26,30	3,3857	45
26,70	3,3359	45
29,80	2,9956	100
30,50	2,9284	40
34,65	2,5866	35
37,90	2,3719	100
42,95	2,1040	100
43,50	2,0786	50
44,70	2,0256	50

## DIAGRAMA DE POLVO DE LA ESPECIE



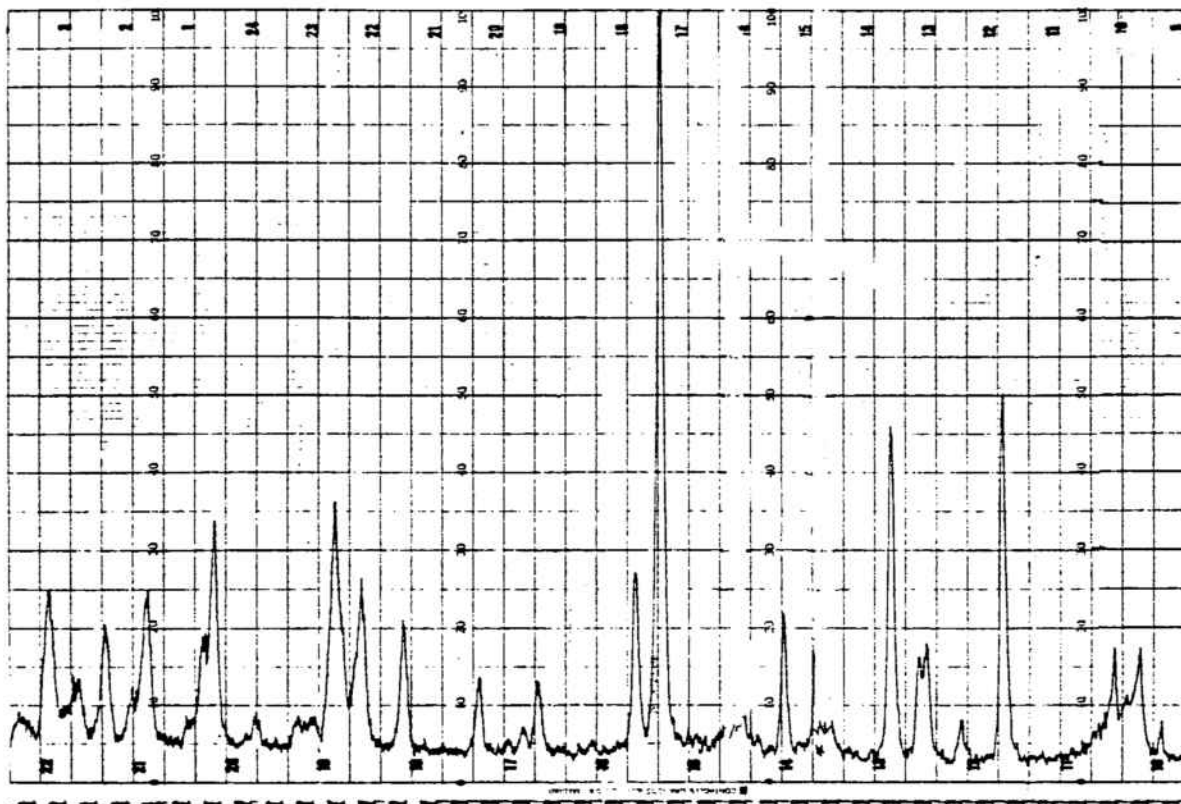
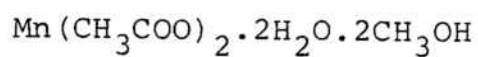
<u>2θ obs</u>	<u>d en Å</u>	<u>I</u>
12,90	6,8567	25
13,10	6,7525	20
18,70	4,7411	20
19,20	4,6187	20
20,40	4,3496	35
24,50	3,6302	25
25,60	3,4767	60
26,70	3,3359	55
29,40	3,0354	70
37,70	2,3840	100
38,80	2,3189	50
41,10	2,1943	100

## DIAGRAMA DE POLVO DE LA ESPECIE



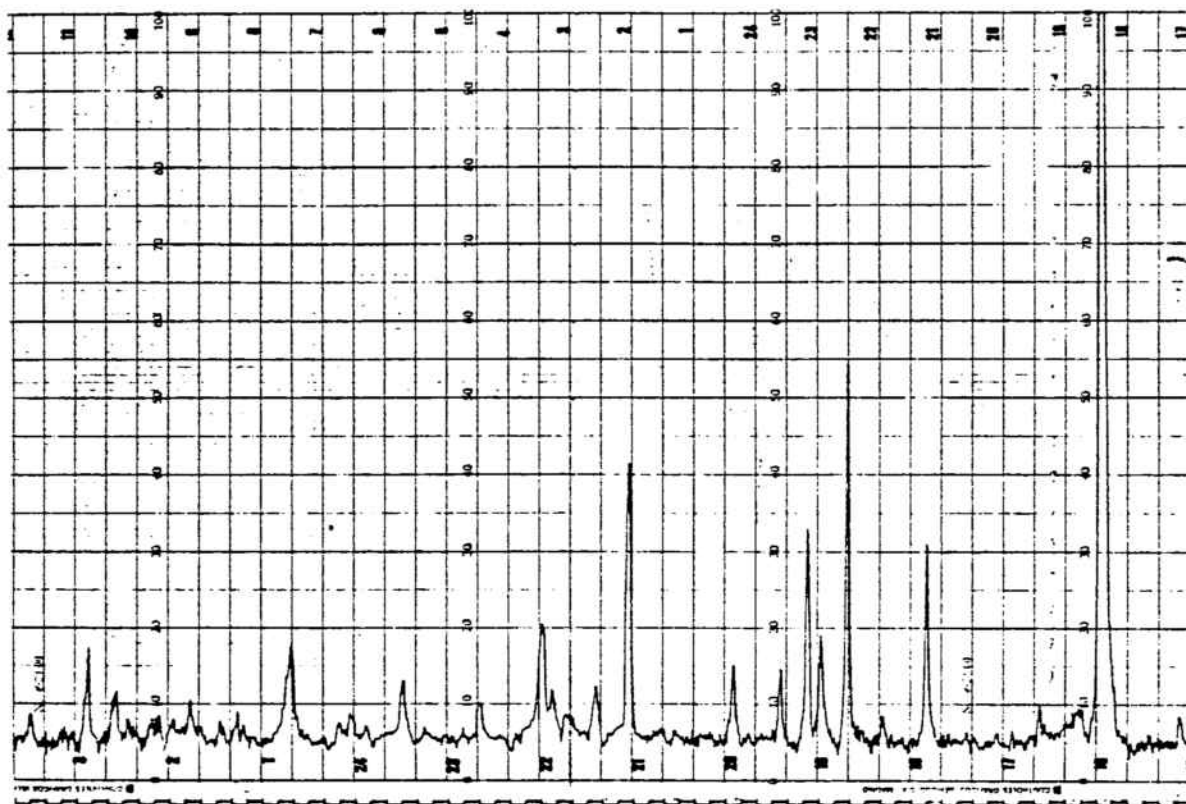
<u>2θ obs</u>	<u>d en Å</u>	<u>I</u>
10,90	8,1099	70
11,40	7,7553	25
11,70	7,5571	50
12,30	7,1898	60
13,90	6,3656	20
17,00	5,2111	20
18,40	4,8177	50
26,30	3,3857	40
27,60	3,2291	100
30,40	2,9378	20
36,20	2,4793	25
46,80	1,9395	50

## DIAGRAMA DE POLVO DE LA ESPECIE



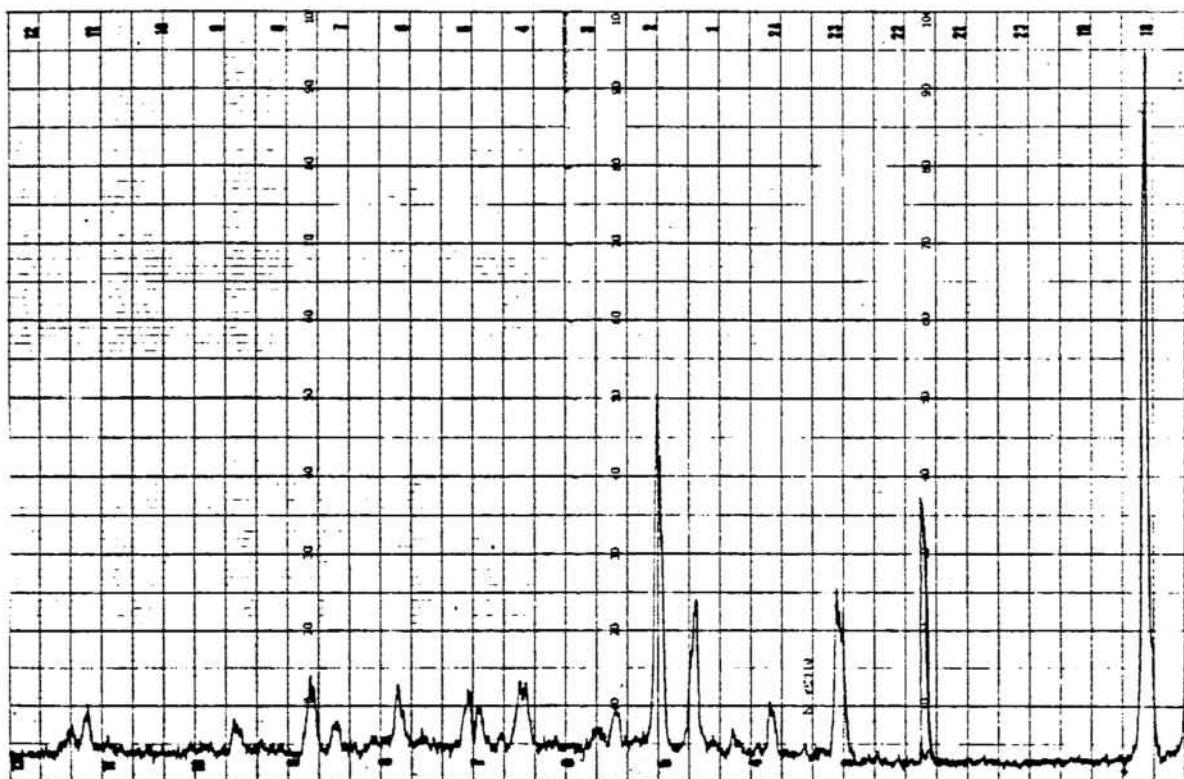
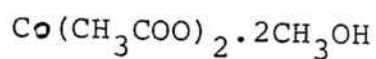
<u>2θ obs</u>	<u>d en Å</u>	<u>I</u>
12,85	6,9100	20
12,92	6,8461	20
16,90	5,2417	50
19,20	4,6187	18
19,60	4,5253	16
20,50	4,3286	45
22,50	3,9482	60
25,10	3,5448	30
26,10	3,4112	50
27,90	3,1951	100
28,70	3,1078	25
38,50	2,3363	35
42,40	2,1300	35

## DIAGRAMA DE POLVO DE LA ESPECIE



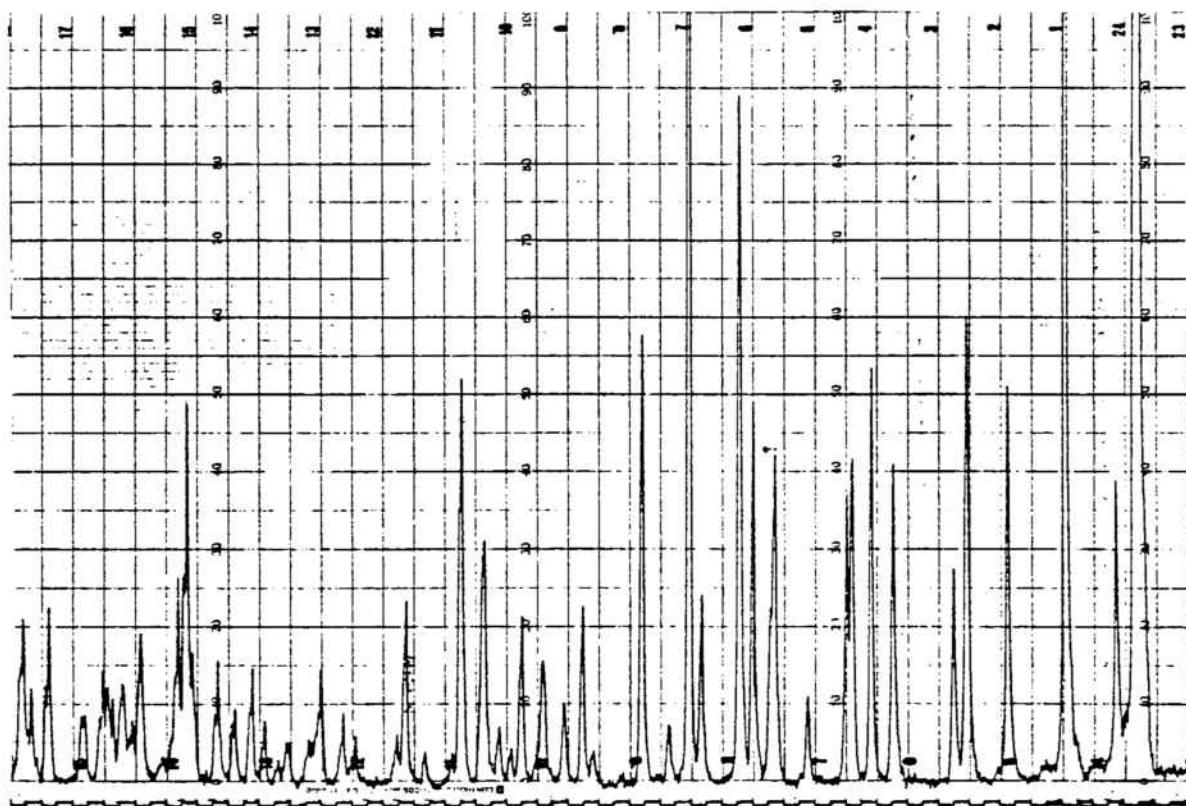
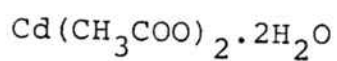
<u>2θ obs</u>	<u>d en Å</u>	<u>I</u>
12,80	6,9100	100
18,50	4,7919	30
21,00	4,2267	55
21,90	4,0550	20
22,30	3,9832	30
32,20	3,8306	15
24,70	3,6013	15
28,10	3,1728	40
30,90	2,8914	20
35,40	2,5335	15
39,00	2,3075	20
45,60	1,9877	20

## DIAGRAMA DE POLVO DE LA ESPECIE



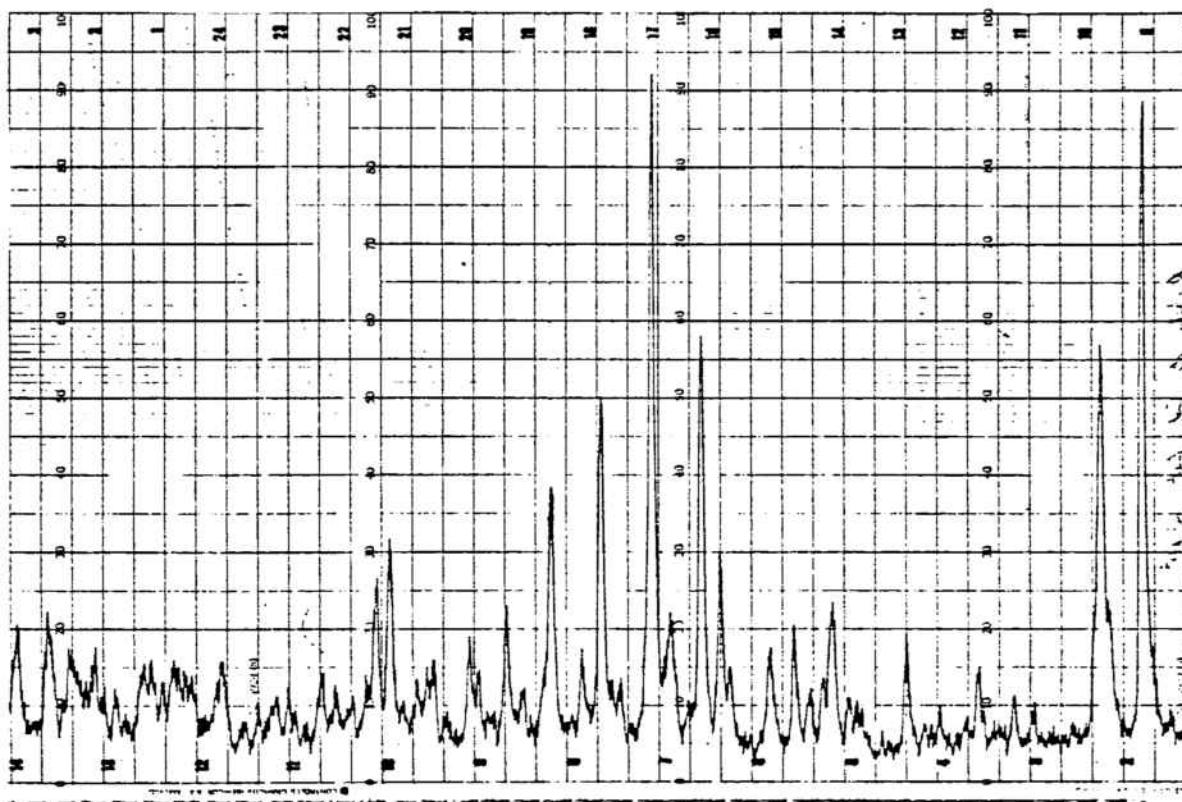
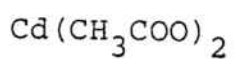
<u>2θ obs</u>	<u>d en Å</u>	<u>I</u>
10,20	8,6648	95
17,50	5,0633	40
20,25	4,3815	25
22,50	3,9482	10
24,80	3,5870	25
26,10	3,4112	50
27,50	3,2406	10
30,50	2,9284	15
32,20	2,7775	12
34,50	2,5975	13
37,30	2,4087	14
43,50	2,0786	10

## DIAGRAMA DE POLVO DE LA ESPECIE



<u>2θ obs</u>	<u>d en Å</u>	<u>I</u>
12,60	7,0193	100
13,30	6,6514	40
14,95	5,9208	100
16,80	5,2727	50
18,10	4,8968	60
21,20	4,1873	55
25,00	3,5588	50
25,40	3,5036	90
27,05	3,2935	100
28,60	3,1185	60
34,40	2,6048	50
43,35	2,0855	50

## DIAGRAMA DE POLVO DE LA ESPECIE



<u>2θ obs</u>	<u>d en Å</u>	<u>I</u>
9,40	9,4004	90
10,75	8,2227	65
17,00	5,2111	20
19,40	4,5715	25
23,05	3,8552	30
23,60	3,7666	60
25,20	3,5310	100
26,90	3,3115	50
28,50	3,1292	40
29,90	2,9858	25
33,80	2,6496	30
34,15	2,6233	25



### Estudio comparativo de los diagramas

El estudio de los diagramas de difracción de rayos X, que anteceden, permite establecer, de forma concluyente, que las especies obtenidas son cristalinas.

El estudio particular de los diagramas correspondientes al hidrato del acetato de un metal determinado y al complejo metanólico de este mismo acetato ponen de relieve que se trata, en todos los casos, de especies estructuralmente distintas. Este hecho evidencia que la presencia de metanol en el complejo origina importantes transformaciones en la estructura respecto al acetato hidratado.

Las tres especies metanólicas obtenidas a partir del acetato de magnesio tetrahidratado tienen difractogramas distintos entre sí y distintos del difractograma del hidrato, lo que demuestra que las tres especies son estructuralmente distintas.

De la comparación de los difractogramas de los acetatos hidratados y de los metanólicos, se puede deducir que estos últimos son compuestos estructuralmente distintos a los acetatos hidratados y que en general, tienen menor cristalinidad.

6.- ESPECTROSCOPIA IR

## ESPECTROSCOPIA IR

La espectroscopia infrarroja ha encontrado un gran número de aplicaciones en el estudio estructural de compuestos inorgánicos. Por ello será la técnica que podrá facilitarnos la máxima información sobre la naturaleza de los enlaces en la estructura cristalina de los distintos complejos metanólicos sintetizados.

La excitación de las vibraciones moleculares da lugar a bandas de absorción en la región infrarroja del espectro electromagnético. Los espectros están determinados por la disposición espacial de los átomos, por sus masas, por las longitudes y ángulos de enlace y por las fuerzas que actúan entre ellos.

Cuando el ligando está coordinado, al menos un átomo adicional, el átomo al que se enlaza el ligando, se introduce en el sistema vibrante del ligando, por lo que las longitudes, ángulos y fuerzas de enlace en el inte-

rior de dicho ligando se alterarán, aunque solo sea ligeramente. Esto significa que el espectro infrarrojo de un ligando coordinado diferirá del espectro del mismo ligando libre y, en algunos casos, será posible establecer una relación entre las modificaciones que se produzcan en el espectro y los cambios de geometría. De esta forma se puede obtener información acerca de la estructura del complejo.

Análogamente, habrán cambios en las vibraciones del sistema al que se une el ligando, pero su estudio es, normalmente, menos informativo que el de las asociadas al ligando.

Las diferencias que se encuentran entre los espectros del ligando libre y del ligando enlazado, se clasifican en tres tipos:

- a) Pueden variar las posiciones de las bandas.
- b) Pueden modificarse las intensidades relativas de las bandas, así como aparecer otras nuevas.
- c) Las bandas del ligando se pueden desdoblar en otras no muy diferenciadas.

Sin embargo, rara vez es posible dar una interpretación única a los cambios observados, porque, incluso en los

ligandos sencillos, no siempre es posible asociar, de forma inequívoca las bandas especiales con los modos vibracionales de la molécula. Por lo tanto, en la práctica, los espectros se comparan, generalmente, con el de un compuesto en el cual el ligando está coordinado de forma conocida.

Antes de comenzar el análisis de los espectros de las sustancias que hemos obtenido y de compararlos con los de los hidratos, creemos adecuado realizar un estudio bibliográfico que nos sirva de apoyo en las interpretaciones de dichos espectros.

#### Referencias bibliográficas

K. Ito y H.J. Bernstein (6 .1), en un estudio de los espectros de vibración de los iones formiato, acetato y oxalato, aportan asignaciones para los máximos de absorción del ión acetato, tanto en estado sólido como en solución. Estos autores realizan las asignaciones de bandas por comparación de los espectros de vibración de los iones acetato con los espectros de vibración de moléculas isoelestrónicas, tales como el nitrometano y el tetróxido de nitrógeno.

Fujita, NaKamoto y Kobayashi (6 .2), (6 .3), (6 .4) y (6 .5), realizan un amplio estudio sobre la espectrosco-

pía I.R. de complejos metálicos. Estos autores estudian, en uno de los artículos citados, las bandas características de las moléculas de agua coordinadas en complejos de  $\text{Ni}^{2+}$ . En el último trabajo de la serie realizan un estudio particularizado de acetatos.

Jones y McLaren (6 .6), proponen las asignaciones por confrontación con las del nitrometano y con ayuda del espectro del ión, tanto parcial como totalmente deuterado.

En el estudio que hacen Sawyer y Paulsen ( 6.7), de los complejos de ácido etilendiamintetraacético, dan asignaciones de los acetatos de cobalto y níquel, entre otros.

Vratny, Murray y Rao ( 6.8), asignan los distintos modos de vibración de acetatos metálicos, entre los que se encuentran los de magnesio, cinc y cobalto.

J. Bolard (6 .9), en su investigación sobre el espectro de absorción en el I.R. de ácidos con función alcohol, logra una interesante aportación para la asignación definitiva de bandas, en la región  $1500-1000 \text{ cm}^{-1}$ , en la que estudia las vibraciones de deformación C-H, las vibraciones de valencia y de deformación del CO y de deformación del OH. En la región de  $1000 \text{ a } 650 \text{ cm}^{-1}$ , estudia la vibración de deformación del OH ácido fuera del plano.

Las asignaciones para las bandas de absorción en el I.R. medio y lejano han sido establecidas por Lorenzelli y Gesmundo ( 6.10), en el curso de sus investigaciones sobre los enlaces de coordinación y vibración de baja frecuencia de compuestos en estado cristalino.

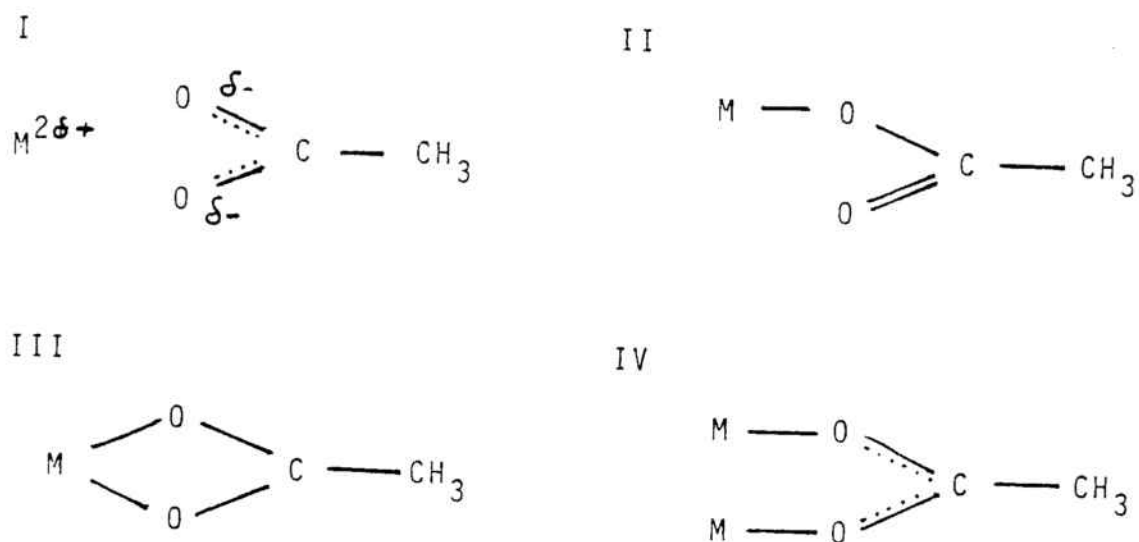
Costa, Puluzzi y Puxeddu ( 6.11) y, por otra parte, Lakshmanan ( 6.12) estudian los espectros I.R. del acetato de cobre hidratado y anhidro.

Las asignaciones de las bandas de absorción en el I.R. en los acetatos metálicos de los grupos I y II de la tabla periódica han sido establecidos por Grigorév ( 6.13).

Uno de los trabajos más recientes sobre espectroscopía I.R. de acetatos, y que puede considerarse como una revisión y síntesis de los trabajos anteriores sobre este tema, es el de Gurumurthy y Govindarao (6.14), dedicado al estudio del acetato de manganeso.

#### Interpretación general en los espectros I R del grupo acetato

El ión acetato puede coordinar un metal según uno de los esquemas siguientes:



Y el efecto del metal en la frecuencia stretching debe ser diferente según el tipo estructural.

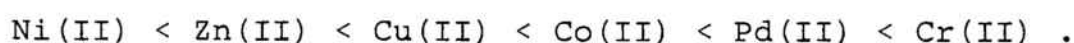
Por ejemplo, en una serie de sales que tengan la estructura II, la frecuencia asimétrica stretching del grupo COO crecerá, y la frecuencia simétrica decrecerá cuanto más fuerte sea el enlace M-O.

Sin embargo, en los compuestos de estructura tipo IV, ambas frecuencias se desplazan hacia frecuencias más elevadas, al pasar del  $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  al  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6.15).

En este mismo sentido, Nakamoto y colaboradores (6.15) hicieron numerosos experimentos de medida de las frecuencias stretching del grupo COO de varios complejos metálicos. Los resultados mostraron que, independientemente



de la naturaleza del ligando y del estado físico, se encontraba un orden de frecuencia invariable. Las frecuencias asimétricas crecen y las simétricas decrecen, aumentando la separación entre ambas. Para los siguientes metales el orden sería:



Este orden de frecuencias se puede explicar si se supone que el carácter covalente del enlace M-O aumenta a lo largo de la serie anterior, puesto que un aumento de la covalencia en el enlace M-O conduce a un grupo carboxilo más asimétrico y, por tanto, a una mayor separación entre las frecuencias stretching del COO.

#### Interpretación general en los espectros de absorción en el I R del metanol y complejos metanólicos.

El estudio que realizamos a continuación sobre las características espectrales de los alcoholes está basado en los datos recogidos por Conley ( 6.16).

El grupo OH de los alcoholes muestra tres regiones de absorción características. Estas absorciones se asignan

a vibraciones de valencia de los enlaces O-H y a vibraciones de deformación del grupo OH, en el plano y fuera del plano.

La frecuencia de la vibración O-H de un grupo hidróxilo, que no está enlazado por puente de hidrógeno, se encuentra en la región,  $3640-3610\text{ cm}^{-1}$  del espectro. Generalmente, los datos que figuran en la bibliografía, se refieren a espectros que se han obtenido a partir de disoluciones de los alcoholes de tetracloruro de carbono o en cloroformo.

La presencia de la absorción en el límite inferior del intervalo de frecuencias anteriormente citado, es decir,  $3610\text{ cm}^{-1}$ , es difícil de asignar al grupo hidroxilo "libre", puesto que las especies con enlaces de hidrógeno débiles absorben entre  $3600$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Además, la posición de la absorción está afectada por la concentración y la temperatura. La banda se desplazará hacia la región de las frecuencias inferiores, cuando exista enlace de hidrógeno con un átomo o grupo de átomos de gran densidad electrónica.

Por otra parte, el grupo OH presenta las vibraciones de deformación en el plano y fuera del plano. En todos los alcoholes alifáticos con enlaces de hidrógeno, la vibración de deformación fuera del plano se observa como una ban

da ancha centrada cerca de los  $650 \text{ cm}^{-1}$ . La posición de esta banda es variable, dependiendo de la fortaleza del enlace de hidrógeno, hasta tal punto, que cuanto más fuertes sean dichos enlaces, mayor es la frecuencia de la vibración. En disoluciones muy diluidas, en las que no hay asociación por enlaces de hidrógeno, la banda que estamos estudiando no aparece.

La deformación en el plano origina una banda muy ancha, que se extiende desde  $1500$  hasta  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda es ancha y difusa en alcoholes puros y en sus disoluciones concentradas. Al diluir, se hace más débil y por último, se puede convertir en una banda estrecha que aparece a frecuencia más baja ( $2150 \text{ cm}^{-1}$ ).

La vibración de valencia C-O origina una banda de absorción próxima a  $1050 \text{ cm}^{-1}$ .

Por último, en el espectro del metanol deben aparecer las bandas de vibración propias del grupo metilo. Así, aparecen en la región de los  $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$  las bandas de las vibraciones asimétrica y simétrica, y próximas a  $1460$  y  $1130 \text{ cm}^{-1}$  las de deformación asimétrica y torsión en el plano de dicho grupo, respectivamente.

Los alcoholes figuran entre los disolventes más corrientes. Sin embargo, aunque se ha preparado un gran número

ro de complejos con alcoholes polihidroxílicos, los que forman los alcoholes más sencillos no se han caracterizado bien.

Imhof y Drago ( 6.17), en sus trabajos sobre la preparación y propiedades de algunos complejos alcohólicos de níquel (II), comparan las frecuencias de vibración de valencia del grupo OH "libre" (referido a una disolución diluida de alcohol en tetracloruro de carbono) y del grupo OH del alcohol contenido en el complejo. Estos investigadores asignan la primera a  $3622 \text{ cm}^{-1}$  y la segunda, en el caso del  $(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_6)\text{ClO}_4$ , a  $3360 \text{ cm}^{-1}$ . Como se puede observar, la vibración de valencia OH se ha desplazado considerablemente hacia una frecuencia más baja.

En el complejo  $(\text{Ni}(\text{NO}_2)(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH}))_2$ , Griffirh y sus colaboradores ( 6.18), observan bandas a 3500, 1410 y  $1030 \text{ cm}^{-1}$ , que están de acuerdo con las vibraciones de valencia O-H, vibración de deformación OH y vibración de valencia C-O, características del metanol.

En otro trabajo posterior ( 6.19), estos mismos investigadores estudian, entre otros, el compuesto  $(\text{Ni}(\text{NO}_2)(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH}))_2\text{H}_2\text{O}$  y citan bandas a 3500 (OH), 1630 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y  $1030, 790 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

Asimismo, Gálvez (6.20), en su estudio del

(Co(CH<sub>3</sub>OH)<sub>6</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en los espectros I.R. observa bandas a 3215 cm<sup>-1</sup> (vibración de valencia OH), 1125 cm<sup>-1</sup> (vibración de torsión en el plano del grupo metilo), 1012 (vibración de valencia C-O) y 660 cm<sup>-1</sup> (vibración de deformación fuera del plano del grupo OH). Las vibraciones del metanol en la región de los 1400 cm<sup>-1</sup> no se pueden poner de manifiesto, porque en dicha región absorbe también el grupo NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y se produce un solapamiento de bandas.

Flint y Goodgame ( 6.21), en el estudio de los complejos metanólicos de tiocianatos con metales divalentes, Mn, Co o Ni, observan una banda a 3350 cm<sup>-1</sup>, que asignan a la frecuencia O-H stretching del metanol coordinado.

Otro estudio de los espectros de absorción en el infrarrojo de complejos metanólicos es el realizado por Van Ingen Schenau y sus colaboradores ( 6.22). Los complejos estudiados son de fórmula general M(CH<sub>3</sub>OH)<sub>6</sub><sup>2+</sup> (Anión)<sub>2</sub><sup>-</sup>, en los que los aniones son ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y los cationes el Mg, Mn, Co, Ni, Zn y Cd.

Estos investigadores asignan la vibración O-H stretching a 3410- 3490 cm<sup>-1</sup>, para los aniones perclorato; a 3480-3510, para BF<sub>4</sub><sup>-</sup> y 3300-3500, para NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Las frecuencias del O-H bending se encuentran entre 1620 y 1625 cm<sup>-1</sup> para ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 1635-1645 cm<sup>-1</sup> para BF<sub>4</sub><sup>-</sup> y 1650 cm<sup>-1</sup> para NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Las vibraciones C-O stretching se hallan a una frecuencia de  $1010\text{ cm}^{-1}$  y las  $\text{CH}_3$  rocking, a  $1110\text{ cm}^{-1}$ . Estas dos últimas bandas sólo son visibles en los nitratos, porque los  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$  presentan absorción en estas frecuencias que las oscurecen. Estos autores llegan a la conclusión de que el metal está rodeado por seis moléculas de metanol, que ocupan los vértices de un octaedro, y que los aniones no están coordinados al metal, ya que tienen bastante influencia en las frecuencias del OH del metanol.

Uno de los estudios más recientes en el infrarrojo sobre complejos metanólicos es el realizado por Mehrotra y sus colaboradores ( 6.23) del  $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ . Estos autores asignan una banda a la vibración OH a  $3080\text{ cm}^{-1}$ , banda que en los alcoholes puros aparece a  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Este corrimiento de la banda les sugiere que el metanol está coordinado al átomo central de cromo.

### Espectros I.R. de los acetatos

Para el examen de sustancias sólidas en el infrarrojo se utilizan, generalmente, dos técnicas:

- a) Preparación de una emulsión en un líquido viscoso, nujol o fluoroluble y

b) Preparación de una pastilla con un haluro alcalino, KBr.

El nújol ha demostrado ser un líquido adecuado para la dispersión de las muestras sólidas. Como el nújol es una mezcla de hidrocarburos saturados de cadena larga, presenta solamente cuatro regiones de absorción en su espectro. Bandas a  $300-2850\text{ cm}^{-1}$  (vibración de valencia C-H),  $1468$  y  $1379\text{ cm}^{-1}$  (vibración de formación C-H) y  $721\text{ cm}^{-1}$  (vibración de torsión del grupo metileno).

Para la preparación de las muestras se procede a una pulverización de la sustancia en un mortero de ágata, hasta obtener un polvo finamente dividido sobre el que se depositan dos o tres gotas de nújol; la pulverización se continúa hasta conseguir una suspensión lo más homogénea posible. Una vez obtenida ésta, se colocan dos gotas entre dos placas de NaCl, con lo que se forma una fina película de la emulsión. Las dos placas se disponen en una célula desmontable que se lleva al espectrofotómetro.

Si la muestra presenta bandas de absorción en las regiones del espectro en que absorbe el nújol, éste se ha de sustituir por otro agente de emulsión. Generalmente, se utiliza fluoroluble (perfluoroqueroseno) que absorbe en las regiones de  $1300-1100\text{ cm}^{-1}$  y  $1000-900\text{ cm}^{-1}$  dejando libres de bandas las regiones en las que absorbe el nújol.

La otra técnica, que se utiliza con frecuencia, consiste en pulverizar la sustancia junto con KBr, unos 10 mgr de sustancia en 300 mgr. de KBr, en un mortero de ágata, hasta conseguir que los productos estén íntimamente mezclados. La mezcla se somete a presión, unos 200 Kp/cm<sup>2</sup>, y vacío, a la vez, y se obtiene al final una pastilla transparente.

Esta segunda técnica no se ha podido utilizar debido a las condiciones en que se prepara la pastilla, puesto que los dos factores que se manejan, presión y vacío, contribuyen a que el metanol, que es lábil como líquido y volátil, se libere. Por esta razón, los espectros se han realizado en nujol y fluoroluble sobre ventanas de cloruro sódico.

El aparato utilizado es un espectrofotómetro PERKIN ELMER modelo 577. Garantiza la reproductibilidad de 2 cm<sup>-1</sup> desde 4000 cm<sup>-1</sup> hasta 2000 cm<sup>-1</sup> y de 1 cm<sup>-1</sup> desde 2000 cm<sup>-1</sup>. La precisión la cifra el constructor en -4 cm<sup>-1</sup> desde 4000 a 2000 cm<sup>-1</sup> y de -2 cm<sup>-1</sup> desde 2000 cm<sup>-1</sup> a 200 cm<sup>-1</sup>.

En la tabla de asignación de frecuencias, en la cabecera aparece la especie a la que corresponden las asignaciones.

Las intensidades de absorción las indicamos según



código:

af ..... ancha y fuerte  
f ..... fuerte  
m ..... mediana  
p ..... pequeña  
h ..... hombro

- Estudio comparativo

Región de 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ :

En esta región, aparecen las vibraciones stretching del OH del agua y del metanol. Entre los espectros de las especies hidratadas y las metanólicas se aprecian notables diferencias en estas vibraciones.

En los acetatos de magnesio y cobalto metanólicos, desaparece la banda asignada a la vibración stretching del OH del agua "libre". En el acetato de magnesio, se puede asignar el stretching del OH del metanol coordinado a la banda que aparece a la frecuencia de  $3.180 \text{ cm}^{-3}$ . En el acetato de cobalto, se asigna la vibración stretching del OH del metanol coordinado a la banda que aparece a  $3.150 \text{ cm}^{-1}$ .

En los acetatos de magnesio y cobalto hidratados, se asigna la vibración stretching del OH del agua coordinada a la banda que se encuentra a  $3.200 \text{ cm}^{-1}$  y a  $3.350 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. En las especies metanólicas, esta banda desaparece.

En el acetado de manganeso hidratado la banda correspondiente a la vibración stretching OH del agua libre aparece a la frecuencia de  $3.380 \text{ cm}^{-1}$  y la vibración stretching OH del agua coordinada a  $3.280 \text{ cm}^{-1}$ .

En el acetato de manganeso metanólico aparece la vibración stretching OH de las moléculas de agua a la frecuencia de  $3.350\text{ cm}^{-1}$  y la banda que corresponde a la vibración stretching OH del metanol a la frecuencia de  $3.250\text{ cm}^{-1}$ .

En esta región, también aparece la vibración stretching asimétrica del grupo  $\text{CH}_3$ , del acetato y del metanol. Esta banda varía de las especies hidratadas a las metanólicas, disminuyendo la frecuencia.

Región de  $2.000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ .

Las vibraciones stretching asim. y sim. del  $\text{COO}$  sufren pocas variaciones de las especies hidratadas a las metanólicas.

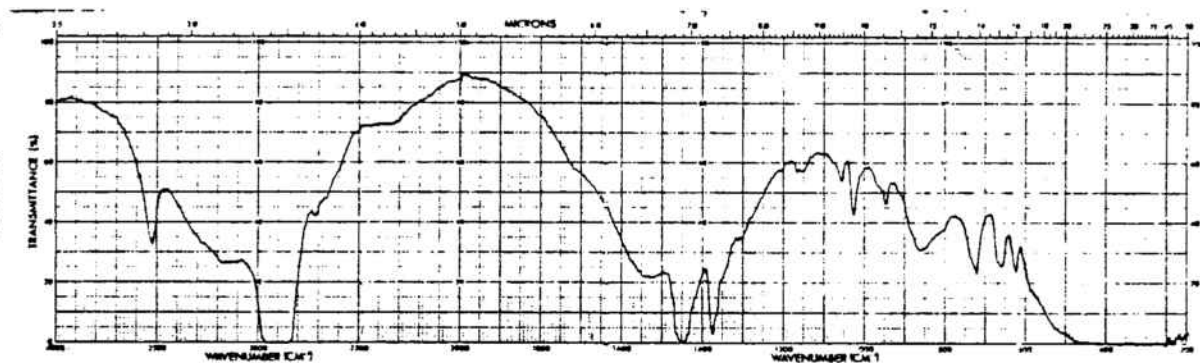
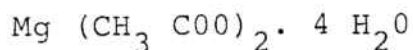
En las especies metanólicas <sup>la</sup> banda a  $1.130\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración rocking del  $\text{CH}_3$  del metanol. Esta banda no aparece en las especies hidratadas.

Otra variación significativa que aparece en esta región, es la de la vibración stretching  $\text{CO}$ .

En los acetatos de magnesio y cobalto hidratados esta vibración se asigna a dos bandas, que también existen en los metanólicos, pero cambian las intensidades.

En el acetato de manganeso hidratado esta vibración también se asigna a dos bandas a las frecuencias de 1045 y 1025  $\text{cm}^{-1}$ . Vibración<sup>que</sup> aparece en el acetato de manganeso metanólico reducida a una banda a la frecuencia de 1030  $\text{cm}^{-1}$ .

Espectro de absorción en el infrarrojo de la especie



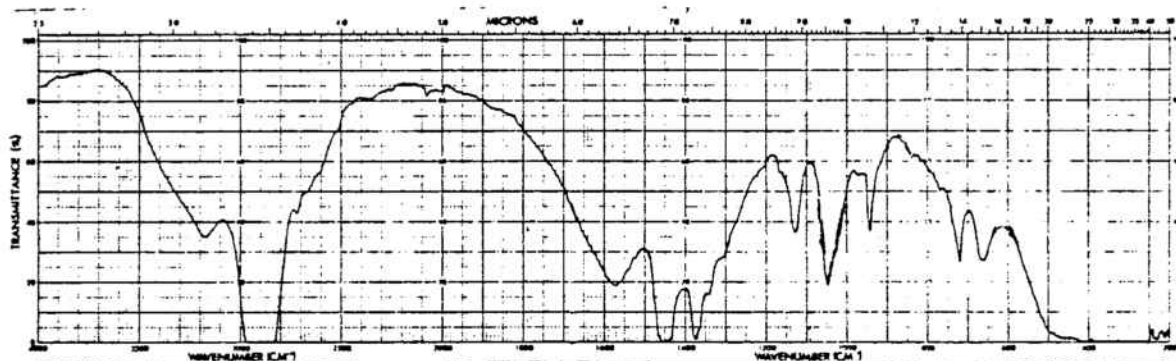
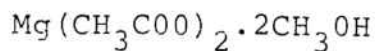
Espectro realizado en nujol



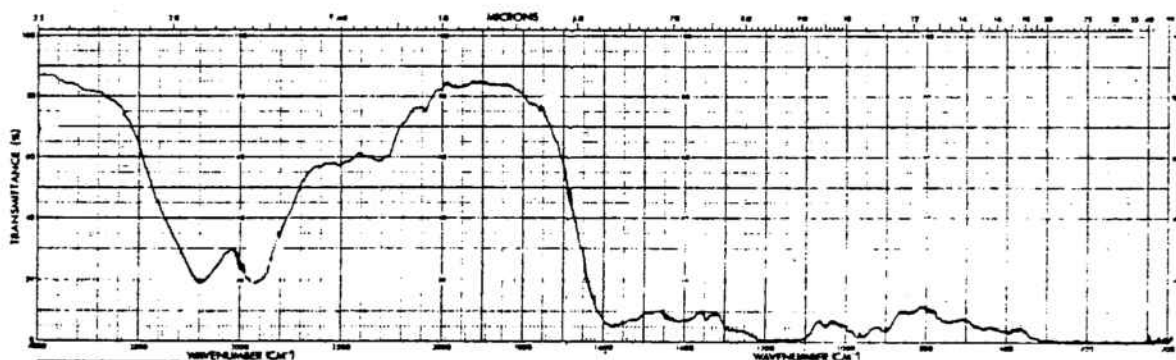
Espectro realizado en fluoroluble

Stretching OH (H <sub>2</sub> O libre) . . . . .	3.530 f
Stretching OH (H <sub>2</sub> O coord.) . . . . .	3.200 f
Stretching asim. CH <sub>3</sub> . . . . .	2.990 h
Bending H <sub>2</sub> O . . . . .	1.690 h
Stretching asim. COO . . . . .	1.550 f
Bending asim. CH <sub>3</sub> . . . . .	1.440 h
Stretching sim. COO . . . . .	1.420 f
Bending OH en el plano . . . . .	1.350 h
Stretching CO . . . . .	1.055 p - 1.030 f
Bending OH fuera del plano . . . . .	625 m

Espectro de absorción en el infrarrojo de la especie



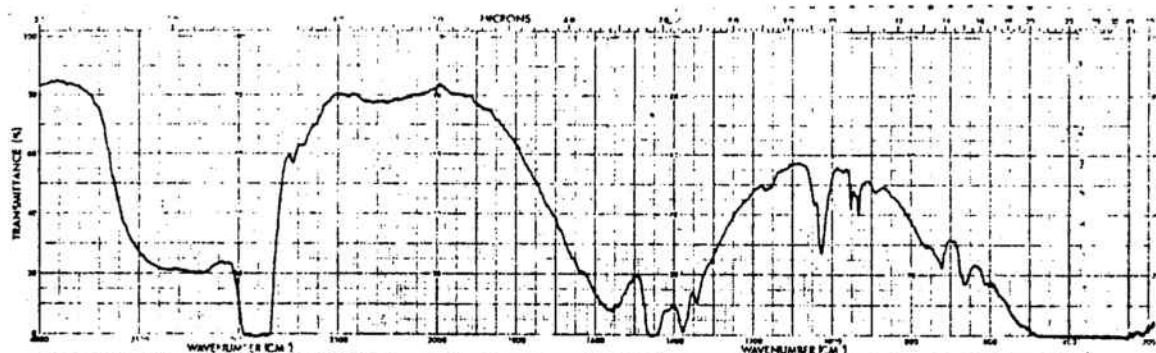
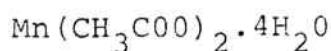
Espectro realizado en nujol



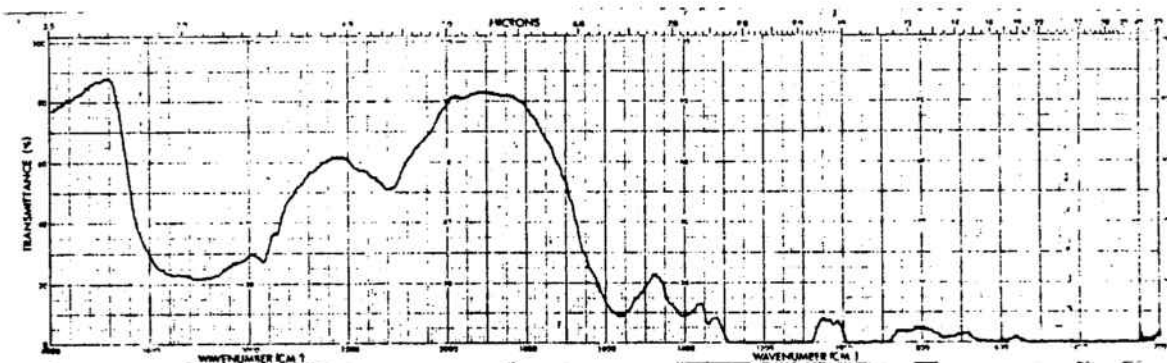
Espectro realizado en fluoroluble

Stretching OH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) . . . . .	
Stretching OH ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) . . . . .	3.180 f
Stretching sim. $\text{CH}_3$ . . . . .	2.900 f
Stretching asim. COO . . . . .	1.575 f
Bending asim. $\text{CH}_3$ . . . . .	1.460 h
Stretching sim. COO . . . . .	1.425 f
Bending OH en el plano . . . . .	1.345 h
Rocking $\text{CH}_3$ . . . . .	1.130 f
Stretching CO . . . . .	1.050 f - 1.025 h
Bending OH fuera del plano . . . . .	610 p

Espectro de absorción en el infrarrojo de la especie



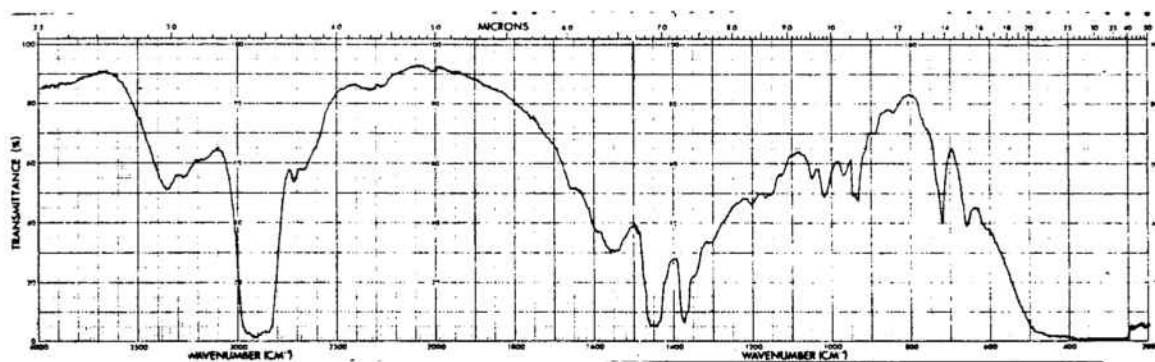
Espectro realizado en nujol



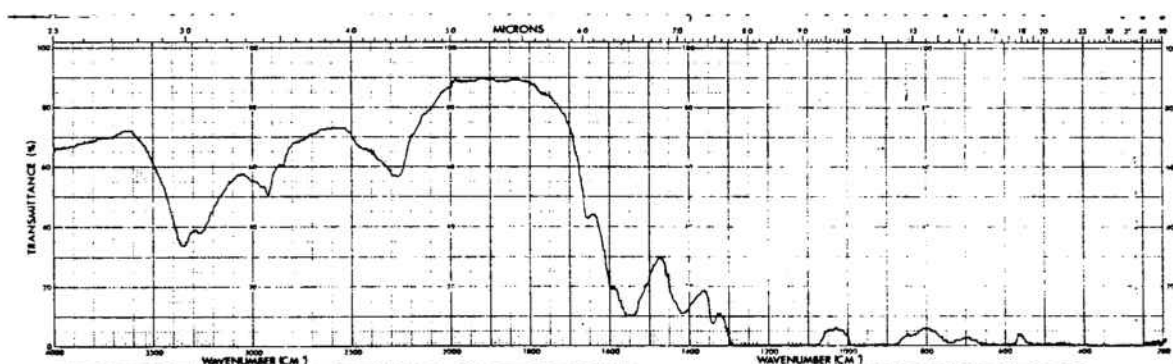
Espectro realizado en fluoroluble

Stretching OH (H <sub>2</sub> O libre) . . . . .	3.360 af
Stretching OH (H <sub>2</sub> O coord) . . . . .	3.280 af
Stretching asim. CH <sub>3</sub> . . . . .	2.940 m
Bending H <sub>2</sub> O . . . . .	1.680 h
Stretching asim. COO . . . . .	1.560 f
Bending asim. CH <sub>3</sub> . . . . .	1.440 h
Stretching sim. COO . . . . .	1.410 f
Bending OH en el plano . . . . .	1.340 p
Stretching CO . . . . .	1.045 p - 1.025 f
Bending OH fuera del plano . . . . .	615 p

Espectro de absorción en el infrarrojo de la especie  
 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Espectro realizado en nujol

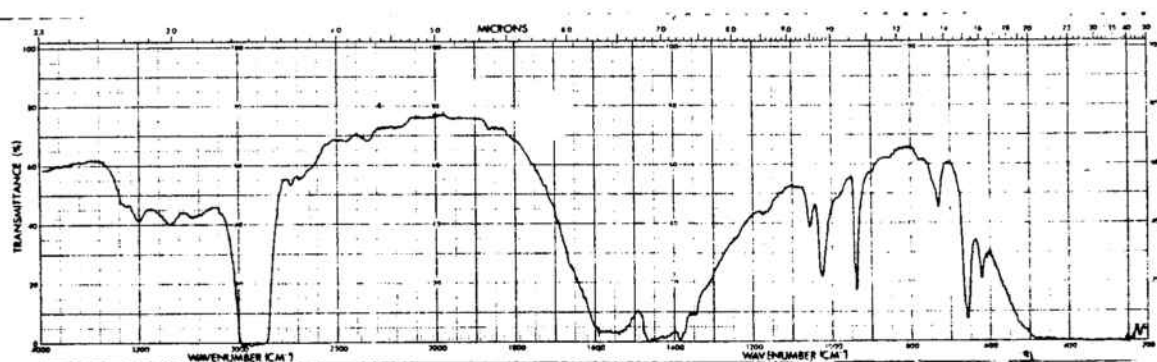


Espectro realizado en fluoroluble

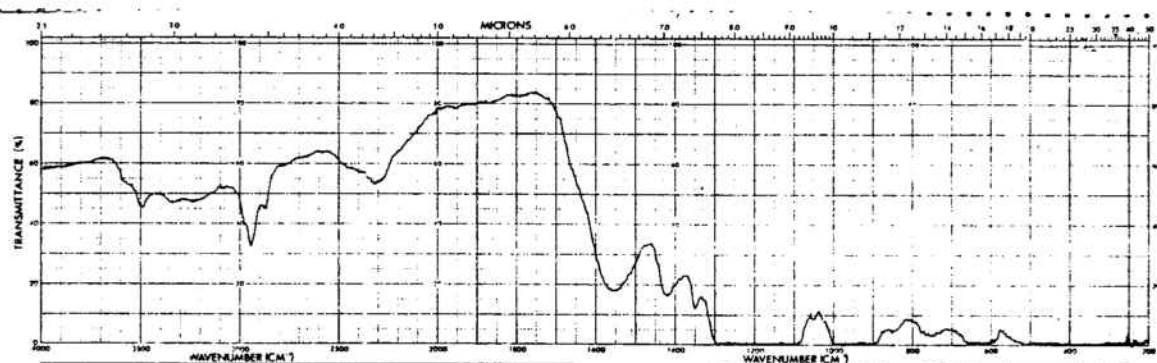
Stretching OH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) . . . . .	3.350 f
Stretching OH ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) . . . . .	3.250 p
Stretching sim. $\text{CH}_3$ . . . . .	2.910 p
Stretching asim. COO . . . . .	1.550 m
Bending asim. $\text{CH}_3$ . . . . .	1.450 h
Stretching sim. COO . . . . .	1.450 f
Bending OH en el plano . . . . .	1.435 p
Rocking $\text{CH}_3$ . . . . .	1.130 p
Stretching CO . . . . .	1.030 f
Bending OH fuera del plano . . . . .	615 h



Espectro de absorción en el infrarrojo de la especie



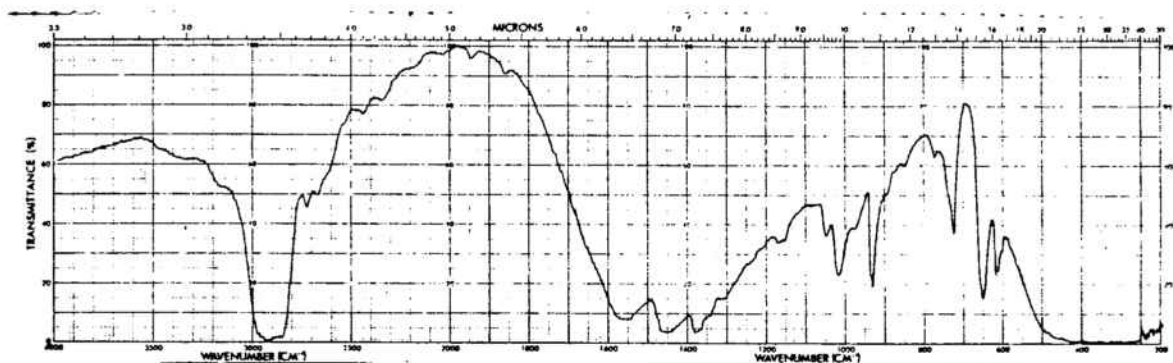
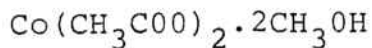
Espectro realizado en nujol



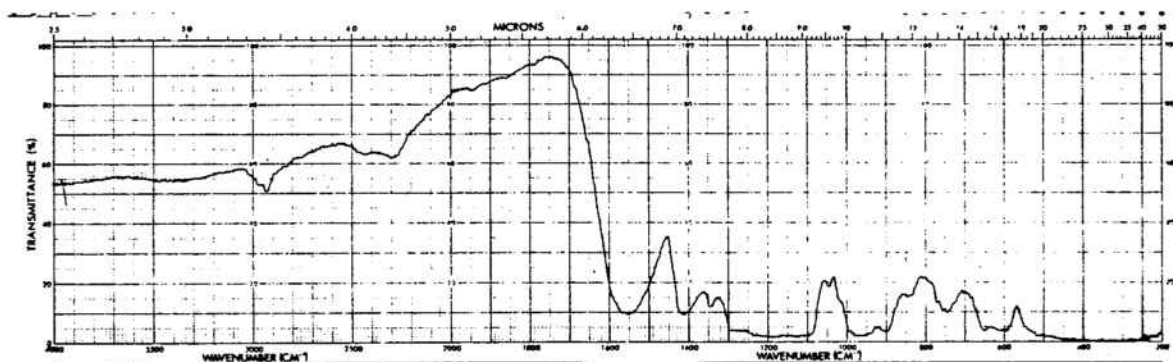
Espectro realizado en fluoroluble

Stretching OH (H <sub>2</sub> O libre) . . . . .	3.500 f
Stretching OH (H <sub>2</sub> O coord) . . . . .	3.350 m
Stretching asim. CH <sub>3</sub> . . . . .	2.940 f
Bending H <sub>2</sub> O . . . . .	1.640 h
Stretching asim. COO . . . . .	1.550 af
Bending asim. CH <sub>3</sub> . . . . .	1.440 h
Stretching sim. COO . . . . .	1.420 f
Bending OH en el plano . . . . .	1.360 h
Stretching CO . . . . .	1.065 p - 1.040 m
Bending OH fuera del plano . . . . .	630 p

Espectro de absorción en el infrarrojo de la especie



Espectro realizado en nujol



Espectro realizado en fluoroluble

Stretching OH (H <sub>2</sub> O) . . . . .	_____
Stretching OH (CH <sub>3</sub> OH) . . . . .	3.150 p
Stretching sim. CH <sub>3</sub> . . . . .	2.920 p
Stretching asim. COO . . . . .	1.550 af
Bending asim. CH <sub>3</sub> . . . . .	1.440 h
Stretching sim. COO . . . . .	1.420 f
Bending OH en el plano . . . . .	1.360 p
Rocking CH <sub>3</sub> . . . . .	1.160 p
Stretching CO . . . . .	1.050 f - 1.030 f
Bending OH fuera del plano . . . . .	630 p

BIBLIOGRAFIA

- 6 .1 ITO, K. and Berntein, H.J.: Can. J. Chem., (1956),  
34, 170.
- 6 .2 FUJITA, J.; Nakamoto, K. and Kobayashi, M.: J. Am.  
Chem. Soc. (1956), 78, 3295-7.
- 6 .3 FUJITA, J., Nakamoti, K. and Kobayashi, M.: J. Am.  
Chem. Soc. (1956), 78, 3963-5.
- 6 .4 FUJITA, J., Nakamoto, K. and Kobayashi, M.: J. Phys.  
Chem. (1957), 61, 1014-5.
- 6 .5 FUJITA, J., Nakamoto, K. and Kobavashi, M.: J. Am.  
Chem. Soc. (1957), 79, 4904-8.
- 6 .6 JONES, L.H. and McLoren, E.: J. Chem. Phys. (1954)  
22, 1796.
- 6 .7 SAWYER, D.T. and Paulsen, P.J.: J. Am. Chem. Soc.  
(1959), 81, 816-20.
- 6 .8 VRATNY, F., Rao, C.N.R., Dillingq, M. and Murray, N.  
J. Anal. Chem. (1961), 33, 1455.

- 6 .9 BOLARD, J.: J. Chim. Phys. (1965), 62 (7-8), 887-93.
- 6 .10 LORENZELLI y Gesmundo, F.: Atti. Accad. Nazl. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. e Nat. (1964), 36, (4), 485-90.
- 6 .11 COSTA, G., Pauluzzi, E., Puxeddu, A.: Gazz. Chim. Ital. (1967), 87, 885-95.
- 6 .12 LAKSHMANAN, B.R.: J. Indian. Inst. Sci. (1956), 38a 217-19.
- 6 .13 GRIGOREV, A.I.: Journal Neorg. Chim. (1963), 8, 802-10.
- 6 .14 GURUMURTHY and Govindarao, V.M.H.: Proc. In. Acdd. Sci. (1967), 326-7.
- 6 .15 NAKAMOTO, K., y cols.: Jour. Am. Chem. Soc. (1961) 83, 4528.
- 6 .16 Conley, R.T.: "Infrared Spectroscopy", Allyn y Bacon. Inc. Boston (1966).
- 6 .17 IMHOF, V., y Drago, R.S.: J. Inorg. Chem. (1965), 4, 427.

- 6 .18 GRIFFITH, W.P., Lewis, J. y Wilkinson, G.: J. Chem. Soc. (1959), 1775.
- 6 .19 GRIFFITH, W.P., Lewis, J. y Wilkinson, G.: J. Chem. Soc. (1962), 775-82.
- 6 .20 GALVEZ Flores, J.: Tesis Doctoral. Universidad de Murcia (1971).
- 6 .21 FLINT, C.D. y Goodgame, M.: J. Chem. Soc. (A) (1970), 3, 442-5.
- 6 .22 VAN INGEN Schenan, A.D., Groneveld, W.L. y Reediijk, J.: Rec. Tr. Chim. Pays Bas (1972), 91, 88-94.
- 6 .23 MEHROTRA, R.C., Bharara, P.C. y Mahendra, K.N., Trans. Met. Chem. (1977), 2, 161-3.

7.- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

### ANALISIS TERMICO

La aplicación de este método de análisis proporciona información útil respecto a la estructura de especies en estado sólido, especialmente cuando se usa junto con la espectroscopía de infrarrojo y con las técnicas de difracción de rayos X.

Las experiencias de Le Chatelier, en las últimas décadas del siglo XIX, y los ensayos de Robert Auten a finales del mismo siglo, se puede decir que establecen el punto de partida para el análisis termogravimétrico y el análisis térmico diferencial, técnicas de amplia utilización en química inorgánica, especialmente cuando se realizan si multaneamente.

Los métodos térmicos de análisis se definen como aquellos en que se mide algún parámetro fijo del sistema, en función de la temperatura. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), (7.1), recomienda las si-

guientes definiciones;

Termogravimetría (TG)

Técnica en que se registra el peso de una sustancia, colocada en medio calentado o enfriado a una velocidad determinada, como función del tiempo o de la temperatura.

Termogravimetría derivada (DTG)

Técnica que proporciona la primera derivada de la curva termogravimétrica, con respecto al tiempo o a la temperatura.

Análisis térmico diferencial (DTA)

Técnica de registro de la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia, frente al tiempo o la temperatura.

La descomposición térmica de los carboxilatos la han estudiado numerosos autores. Concretamente, la del acetato de níquel se ha aplicado a causa de la formación de níquel activo (purísimo), utilizado como catalizador de hidrogenación, junto con el "níquel carbonilo".



Bandas y Shemyakin ( 7.2), han estudiado la descomposición térmica de varios acetatos metálicos. Esta consiste en la transformación del acetato en anhídrido acético y óxido del metal, en un primer paso.

Más recientemente, se ha estudiado la descomposición térmica de acetatos de metales alcalino-térreos.

Bell y Read ( 7.3), proponen un mecanismo que involucra radicales metilo, esto explicaría la existencia de metano y otros hidrocarburos, obtenidos a partir de acetatos de metales alcalinos y alcalino-térreos.

### Referencias bibliográficas

Como acabamos de indicar, las investigaciones sobre comportamiento térmico de acetatos metálicos datan de varias decenas de años. Vamos a centrarnos en las más recientes, ya que son las que aportan datos y conclusiones a las que se han llegado utilizando las técnicas que nosotros vamos a emplear.

Respecto a los acetatos de níquel y cobalto tetrahidratados, el primer trabajo que quizá merece la pena considerar es el de Leicester y Redman ( 7.4), sobre la descom-

posición térmica de las sales de cobalto y níquel de ácidos alifáticos.

El discípulo de Calvet, M. Le Van My, desarrolla un amplio trabajo sobre los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  en un estudio microcalorimétrico de sus derivados. En las partes 3 y 4 de su trabajo (7.5), ( 7.6), se ocupa de los formiatos, acetatos y propionatos de níquel y cobre.

J.L. Doremieux y A. Boullé ( 7.7), en un trabajo, previo a los<sup>94</sup>Doremieux desarrollará posteriormente con más amplitud, demuestran la formación de un acetato básico de cobalto, en la termolisis del acetato de cobalto tetrahidratado.

Los trabajos de Termichiro y Kazuo Manabe, (7 .8), ( 7.9), son útiles por cuanto nos permiten contrastar sus datos de DTA con los datos por otros autores y con los obtenidos por nosotros mismos.

En 1967, J.L. Doremieux ( 7.10), ( 7.11), aporta un amplio estudio sobre el comportamiento térmico del acetato de cobalto tetrahidratado. En un trabajo posterior (7 .12) el mismo autor estudia el comportamiento térmico del acetato de níquel tratrahidratado.

Mc Adie y Jervis ( 7.13), estudian la pirólisis del

acetato de magnesio tetrahidratado, en un trabajo de carácter general sobre la pirólisis de acetatos metálicos.

En un artículo, de una serie dedicada al estudio termo químico de acetatos metálicos, Bernard y Busnot ( 7.14), estudian, mediante análisis termogravimétrico y térmico diferencial, la estabilidad térmica del acetato de magnesio tetrahidratado.

En la serie de trabajos sobre acetatos ( 7.15), de la que son autores Manabe y Kubo, también se realiza el estudio termoquímico del acetato de magnesio tetrahidratado.

En una publicación aparecida en 1971 ( 7.16), los mismos autores Manabe y Kubo, en el contexto de sus investigaciones sobre el comportamiento térmico de acetatos, también se ocupan del estudio termoquímico del acetato de manganeso tetrahidratado.

En un estudio sobre las sales de cinc y cadmio de ácidos orgánicos simples, Semenenko ( 7.17), realiza la termogravimetría y el análisis térmico diferencial del acetato de cinc dihidratado.

El estudio térmico del acetato de cinc dihidratado, realizado por Mc Adie ( 7.18), aparece como parte de su trabajo sobre la pirosíntesis del cincato de estroncio.

Bernard y Busnot (7.19), realizan el estudio termoquímico de acetato de cinc dihidratado, en el primer trabajo de una serie dedicada al estudio termoquímico de acetatos metálicos.

La pirólisis del acetato de cinc es estudiada por Djega- Mariadassou, Kerboud y Pannetier (7.20), haciendo especial hincapié en la fase gaseosa, de la cual se habían ocupado ya Djega- Mariadassou y Pannetier en un trabajo anterior (7.21).

## ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

Pueden definirse tres etapas fundamentales en la descomposición térmica de los acetatos hidratados, que son: deshidratación, pirólisis del acetato y reacciones de formación de óxidos de carbonatos metálicos. Estas tres etapas son consecutivas, en orden de temperaturas crecientes.

La deshidratación se produce en una o varias etapas, es decir, el acetato n- hidratado desprende sus moléculas de agua de una vez o en fases sucesivas.

Para los acetatos tetrahidratados, dada su estructura, la deshidratación tiene lugar en dos fases.

En el acetato de cinc dihidratado las dos moléculas de agua se pierden conjuntamente, dada su equivalencia estructural.

La segunda etapa es la descomposición de acetato anhidro. Este proceso es endotérmico.

La etapa final es la formación de óxidos. Este proceso es exotérmico.

Estas dos últimas fases se superponen en mayor o me-

nor proporción, lo que produce curvas de DTA con picos correspondientes a estas etapas, más o menos accidentados por superposición de fenómenos endotérmicos y exotérmicos. Esto hace que no podamos cuantificar la variación de energía en estos dos procesos. Por el contrario, es factible evaluar la cantidad de calor absorbida en el proceso de deshidratación.

### Deshidratación

Según Kubo y Manabe (7.27), la deshidratación del acetato de magnesio tetrahidratado se produce entre 80 y 200°C.

Mc Adie y Jervis (7.13), sitúan la deshidratación de este acetato entre los 100 y 200°C. Estos autores encuentran, al final del proceso de deshidratación, el acetato anhidro.

Spath (7.22), describe un fenómeno endotérmico, a 232°C, correspondiente a la fusión del acetato anhidro. Yakeron y otros (7.24), no encuentran evidencia de fusión en el acetato de magnesio.

Las curvas de DTA obtenidas, por los ya citados Mc

Adie y Jervis y Kubo y Manabe son idénticas a las de Levy ( 7.25), y a las de Grigorev ( 7.26) y en ellas se aprecia que la deshidratación transcurre en dos etapas bien diferenciadas. En la primera se desprenden dos moléculas de agua, probablemente las que tienen un solo hidrógeno formando enlaces puente. La variación de entalpía asociada a este proceso es netamente inferior a la asociada a la eliminación de las dos moléculas de agua restantes. Este hecho concuerda con el mayor grado de coordinación de las dos moléculas de agua restantes.

Según Bernard y Busnot ( 7.19), la curva de DTA del acetato de calcio monohidratado presenta un primer pico endotérmico entre 115°C y 140°C, correspondiente a la pérdida de agua, Se obtiene el hemihidrato  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . El segundo pico endotérmico aparece hacia los 190°C y corresponde a la pérdida de la media molécula de agua restante.

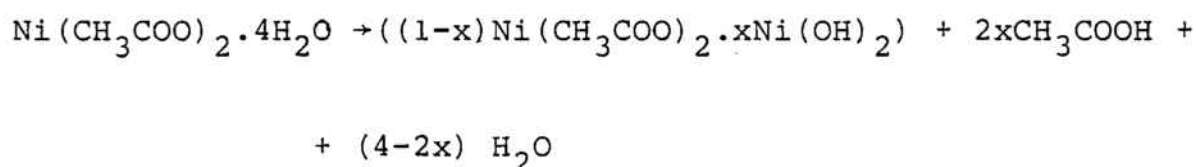
Se obtiene la variedad  $\beta$  del acetato de calcio anhidro. Esta variedad  $\beta$  se transforma en la  $\alpha$  hacia 220°C, a esta temperatura se registra otro pico endotérmico.

Según Manabe y Kubo ( 7.27), el acetato de manganeso tetrahidratado presenta también un desdoblamiento en el pico endotérmico correspondiente a la deshidratación, que puede interpretarse en el mismo sentido que para el acetato de

magnesio, es decir, pérdida de las moléculas de agua situadas entre capas y pérdida de las moléculas de agua directamente coordinadas al metal.

La deshidratación del acetato de níquel tetrahidratado empieza a temperatura ambiente y se hace rápida hacia 70°C, el proceso termina a 180°C.

Esta primera etapa está caracterizada por la hidrólisis parcial de la sal en una fracción de su agua de cristalización, que conduce a un producto deshidratado, cuya formación puede representarse por el esquema:



A la deshidratación le sigue un desprendimiento lento de ácido acético, proveniente de una reacción interna entre los grupos acetato y los grupos OH formados en la hidrólisis.

Le Van My ( 7.5), encuentra un desdoblamiento del primer pico endotérmico cuando, en el vacío, calienta a la velocidad de 2.3°C/hora.

Este hecho hace pensar que se trata de la superposi-



ción de dos efectos endotérmicos: es decir, que las moléculas de agua no se desprenden simultáneamente. En atmósfera de aire no se aprecia un fenómeno semejante, obteniendo un solo pico endotérmico, para el cual Le Van My da una variación de entalpía de 27 Kcal/mol.

Según Le Van My y Guy Perinet (7.6), el acetato de cobre monohidratado libera agua de cristalización a 90°C y la descomposición del acetato anhidro empieza a 183°C.

## DTA de los acetatos hidratados

A continuación presentamos las curvas de DTA de los acetatos de Mg, y Mn, hidratados.

Las curvas de DTA han sido registradas en un Analizador Térmico RAX. Es éste un aparato de concepción modular mediante el cual obtenemos el registro de las diferencias de temperatura, entre una muestra y un material inerte, frente al tiempo.

Hemos operado tomando cantidades de muestra comprendidas entre los 15 y 30 mgr., manteniendo la cantidad de material de referencia constante e igual a 25 mgr.

La velocidad de <sup>calentamiento</sup> ha sido en todos los casos de 5°C/min.

La muestra ha sido finamente <sup>pulverizada</sup> y tamizada entre tres mallas de 0,2 m/m y 0,1 m/m con el fin de obtener una granulometría uniforme.

La muestra así preparada, se deposita en una cápsula de aluminio, previamente tarada, que se cierra por presión y se pesa.

Las condiciones experimentales que se utilizan en to

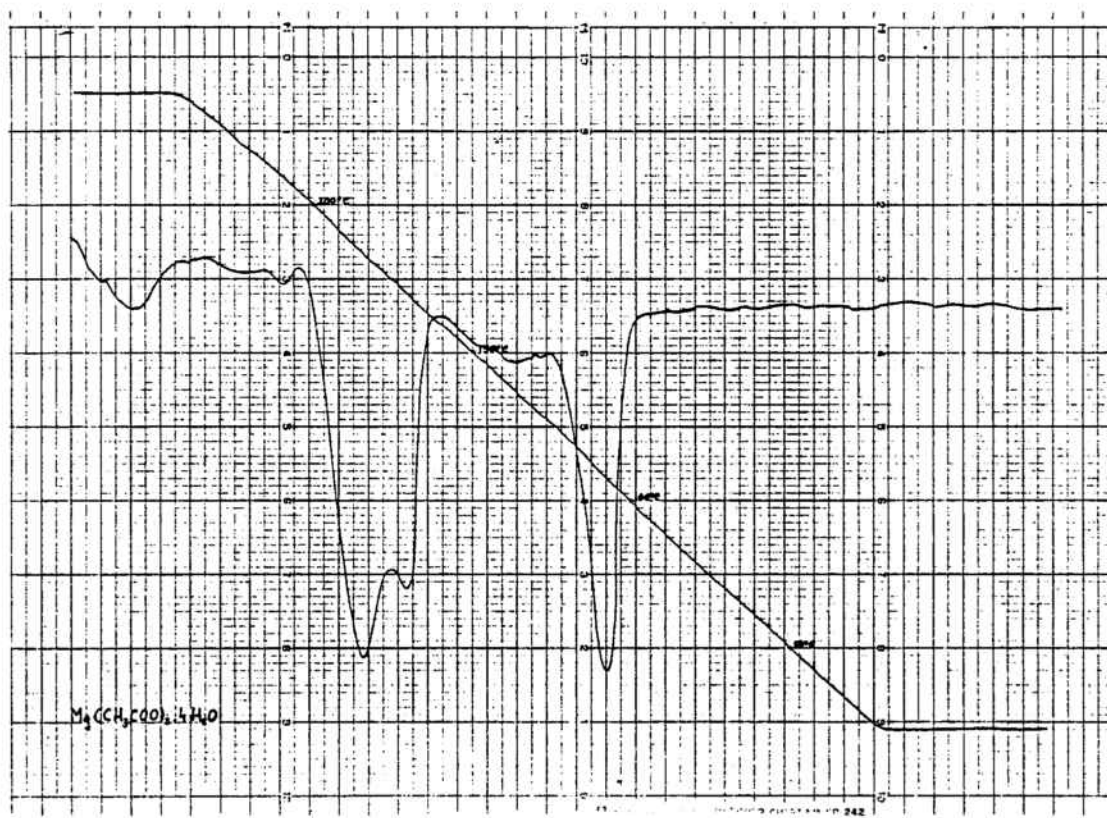
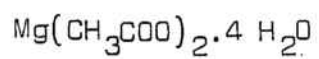
dos los análisis son las siguientes:

Muestra:	Peso: 15-30 mg
Material de referencia: $\text{Al}_2\text{O}_3$	Peso: 25,0 mg
Atmósfera: aire	
Cápsula: de aluminio	
Temperatura estabilización: 100°C	
Velocidad de calefacción: 50°C. min <sup>-1</sup>	
Temperatura final: 2500°C	
Velocidad de papel: 350 mm.h <sup>-1</sup>	
Tensión fondo escala T: 1V	
Tensión fondo escala AT: 200 mV	
Sensibilidad: 0,5	

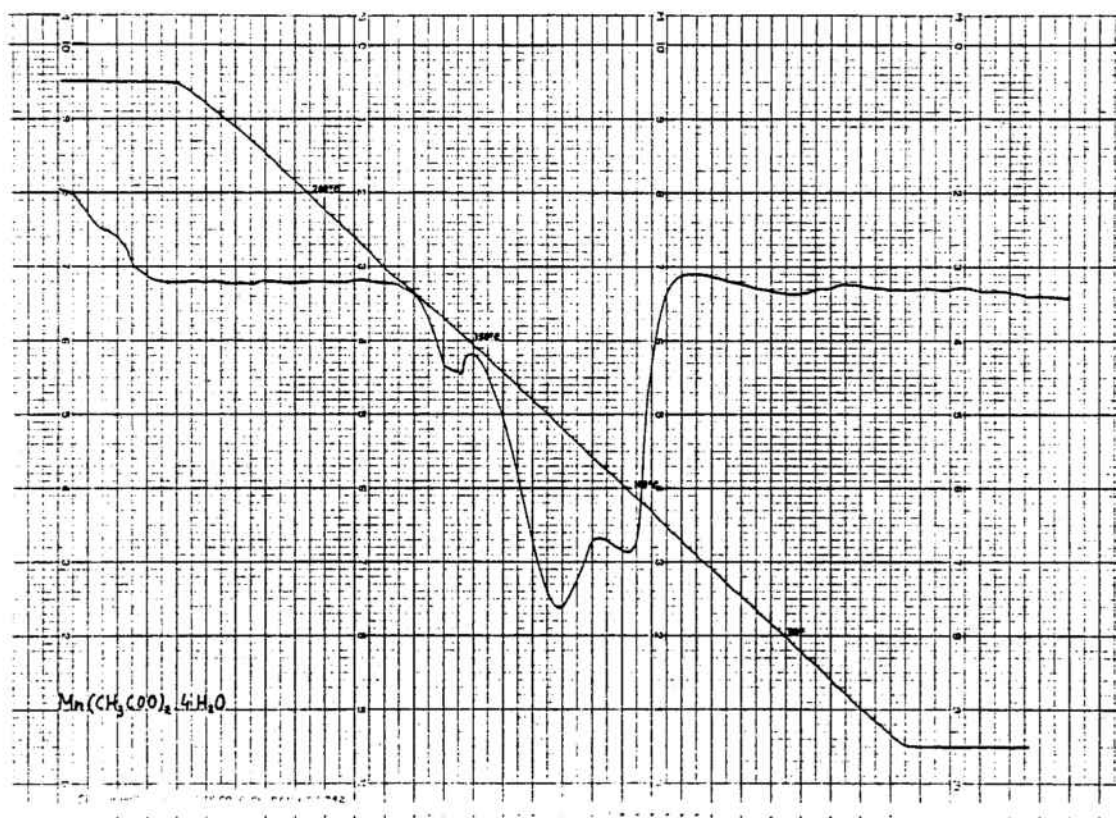
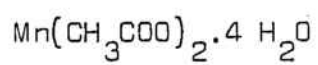
En el registro gráfico que aparece en las figuras el desarrollo total de la temperatura es de 2500°C.

La gráfica de temperatura aparece en los registros con un avance, respecto a la de DTA, de una división, tal como se indica al inicio de las gráficas con un pequeño trazo vertical. Para la lectura de temperaturas puede considerarse que cada división, de las diez señaladas numéricamente, corresponde a 250°C. El registro de temperatura corresponde a temperatura real y no a temperatura programada, como es usual, por lo que la lectura de temperatura es fiable si se observa el desfase de las gráficas.

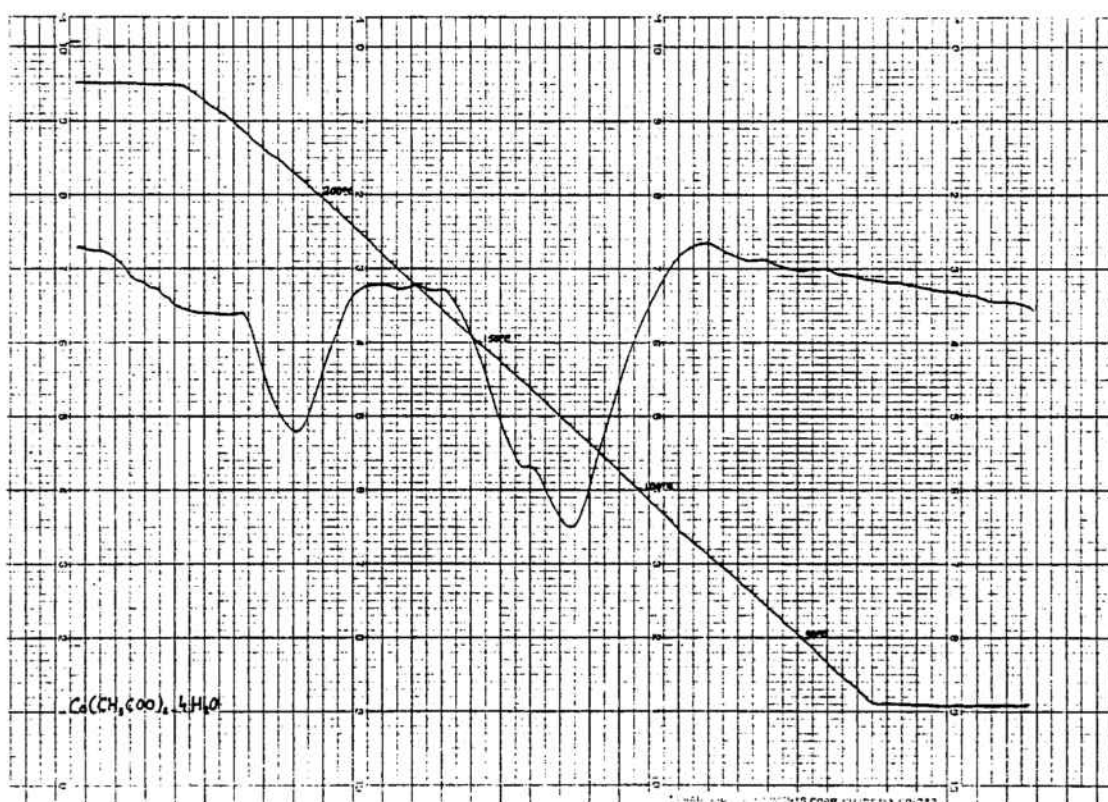
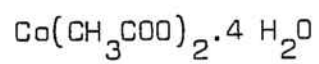
Análisis Térmico Diferencial de la especie



## Análisis Térmico Diferencial de la especie

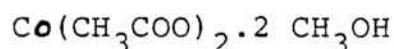
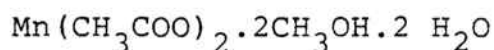
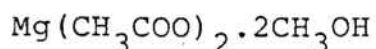


## Análisis Térmico Diferencial de la especie



### DTA de los acetatos metanólicos

Se presentan a continuación las curvas de DTA de las especies:

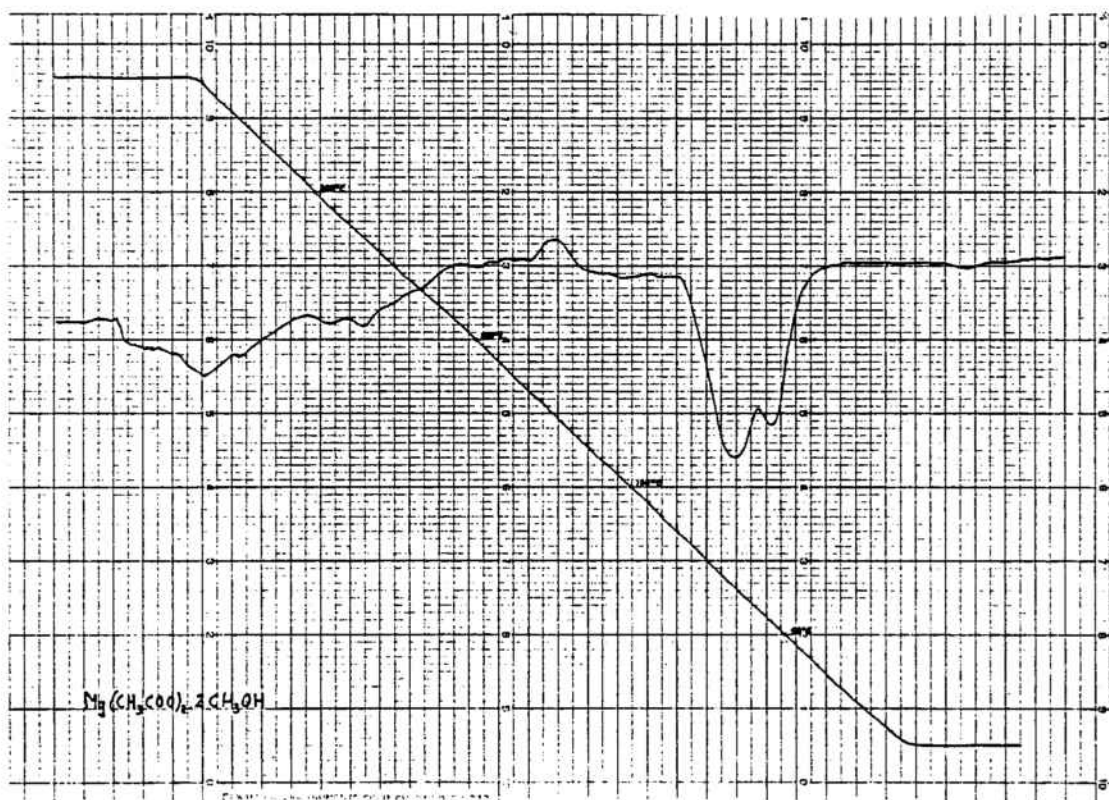
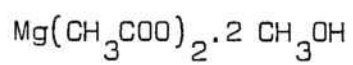


Las condiciones experimentales para la obtención de las curvas de DTA de estas especies son las mismas que hemos indicado en el apartado anterior, exceptuando la homogeneización de la muestra, ya que no es posible la <sup>pulveriza-</sup>ción que produce el apelmazamiento del producto.

Todas las muestras de complejos metanólicos se han manipulado para la pesada y encapsulado con las precauciones y técnica descrita en el capítulo de síntesis y análisis.

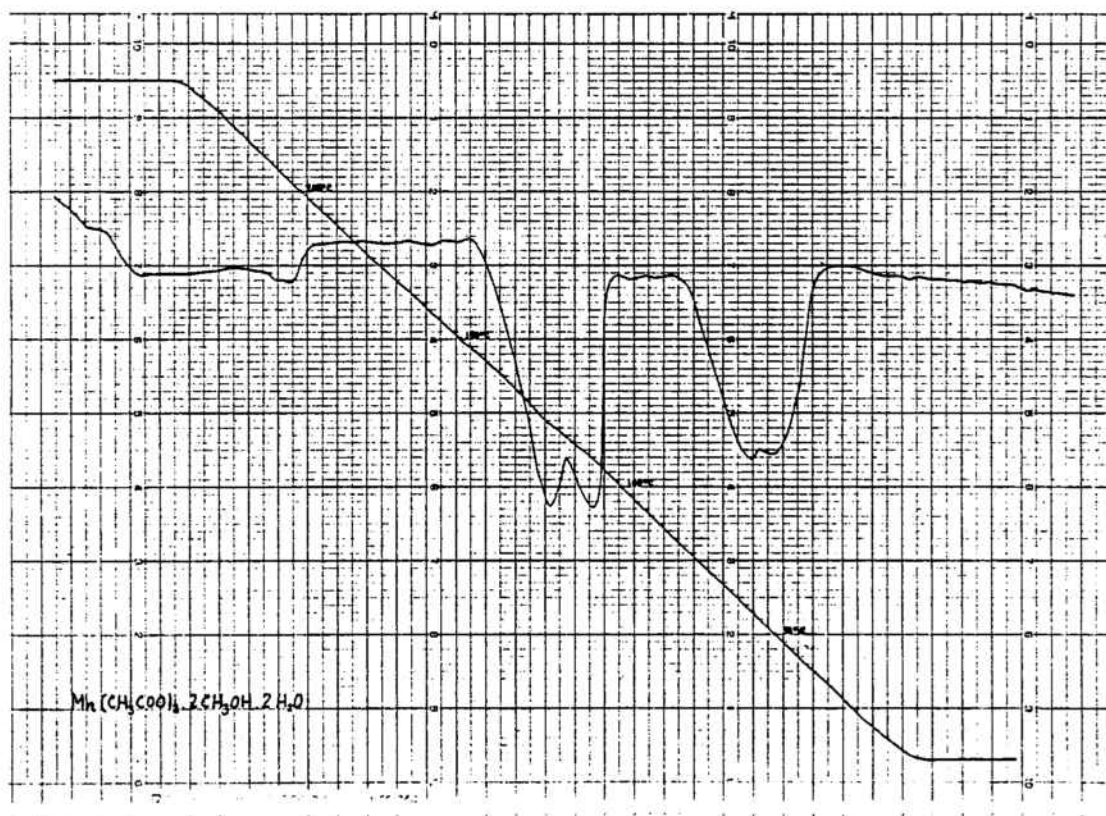
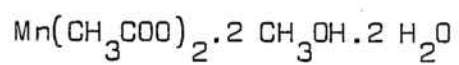
En las tres gráficas DTA de los complejos metanólicos sintetizados aparecen, bien diferenciados, dos máximos endotérmicos. El primero de ellos, que se produce a temperaturas comprendidas entre 60°C y 90°C, claramente inferiores a las temperaturas a que se producen las primeras pérdidas de agua en los hidratos, lo asociamos a la pérdida, parcial o total, de metanol.

Análisis Térmico Diferencial de la especie

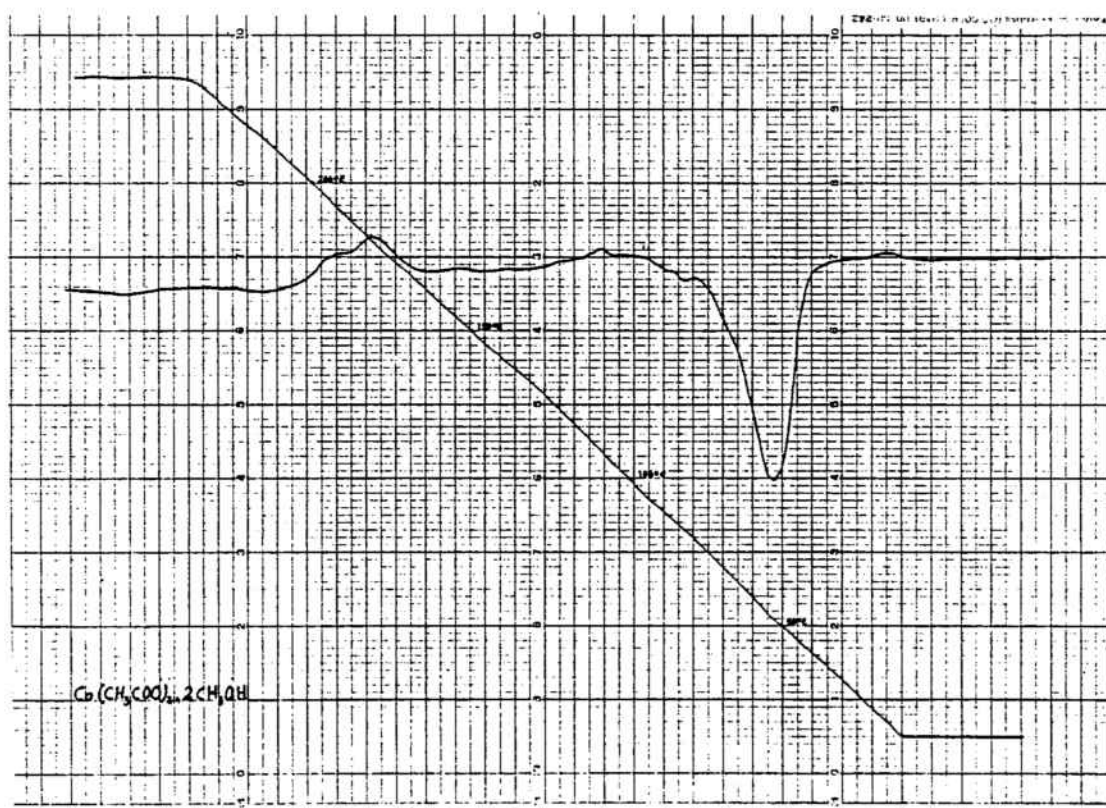
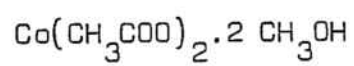




## Análisis Térmico Diferencial de la especie



Análisis Térmico Diferencial de la especie



BIBLIOGRAFIA

- 7 .1 International Union of Pure and Applied Chemistry.  
Information. Bulletin, nº 16, February, 1972.
- 7 .2 BAMDAS, E.M. y Shemyakin, M.M.: J. Gen. Chem. Mos-  
cow. (1948), 18, 324, 629.
- 7 .3 BELL, J. y Reed, R.I.: J. Appl. Chem. (1952), 1383,
- 7 .4 LEICESTER, J. y Redman, M.J.: J. Appl. Chem. (1962),  
12, 357.
- 7 .5 LE VAN MY.: Bull. Soc. Chim. (1964), 366-71.
- 7 .6 LE VAN MY. y Guy Perinet.: Bull. Soc. Chim. (1965),  
5, 1379.
- 7 .7 DOREMIEUX, J.L. y Boullè, A.: C.R.Ac. Sci. París,  
(1963), 257, 452.
- 7 .8 KUBO, T. y Manabe, K.: J. of Chem. Soc. of Japan  
(1965), 68, nº 9, 1629.

- 7 . 9 MANABE, K. y Kubo, T.: Kogyo Kagaken Zasshi (1966),  
69, (9), 1727-32
- 7 .10 DOREMIEUX, J.L.: Bull. Soc. Chim. (1967), 12, 4586.
- 7 .11 DOREMIEUX, J.L.: Bull. Soc. Chim. (1976), 12, 4594
- 7 .12 DOREMIEUX, J.L.: Bull. Soc. Chim. (1969), 5, 1508,  
17.
- 7 .13 Mc ADIE y Yervis, J.M.: Termo Chimim. Acta. (1970),  
1, 19-28.
- 7 .14 BERNARD, M.A. y Busnot, F.: Bull. Soc. Chim. Fran-  
ce (1968), 5, 2000-4.
- 7 .15 MANABE, K. y Kubo, T.: Kogyo Kagaku zasshi (1970),  
1, 13-17.
- 7 .16 MANABE, K. y Kubo, T.: Kogyo Kagaku (1971), 1, 109-  
13.
- 7 .17 SEMENENCO, K.N.: Zhur. Neor. Khim., (1967), II no 9  
2115-21.
- 7 .18 Mc ADIE, H.G.: J. Inorg. Nucl. Chem. (1966), 28,  
2801-9.

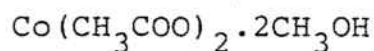
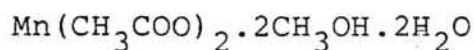
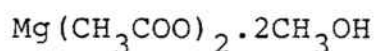
- 7.19 BERNARD, M.A. y Busnot, F.: Bull. Soc. Chim. Fr.  
(1967), 12, 4649-52.
- 7.20 DJEGA- Mariadassou, G., Kerboud, E. y Pannetier, G.:  
Bull. Soc. Chim. France. (1970), 4, 1353-7.
- 7.21 PANNETIER, G. y Djega- Maiadassou, G.: J. Gas. Chromat.  
(1967), 471-6.
- 7.22 SPATH, E.: Monastsh., (1912), 240.
- 7.24 YAKERSON, V.I., Fedorowskaya, E.A. y Rubinstein, A.  
M.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. (1961), 140, 626.
- 7.25 LEVY, L.W.: C.R. (1960), 250, 3320.
- 7.26 GRIGOREV, A.I.: Russ. Jour. of In. Chem. (1965), 10  
(4), 416.
- 7.27 MANABE, K. y Kubo, T.: Kogyo Kagaku Zasshi, (1971)  
1, 109-13.

8.-CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

1.- Se describe la síntesis de complejos metanólicos de algunos acetatos metálicos, mediante la acción del ortoformiato de trimetilo sobre soluciones metanólicas de los hidratos de acetatos metálicos.

2.- Se caracterizan, mediante los análisis oportunos, las siguientes especies químicas:



Sin que ninguna de ellas haya sido citada, hasta ahora, en la bibliografía.

3.- Se demuestra, con la ayuda del método de Debye-Scherrer de difracción de Rayos X, que los complejos metanólicos obtenidos son, todos ellos, sin excepción, especies cristalinas y estructuralmente diferenciadas de los correspondientes hidratos, como se deduce del estudio comparativo de los diagramas de Rayos X sobre polvo cristalino de las especies metanólicas y las hidratadas.

4.- Se pone de manifiesto que el máximo de absorción correspondiente a la vibración stretching del grupo OH del agua, en los espectros IR, se ve modificada en los solventos mixtos y desaparece en los que sólo contienen metanol.

- 5.- En las especies metanólicas, aparecen máximos de absorción a la frecuencia de  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ , que se asignan a la vibración stretching del grupo OH del metanol coordinado, la cual presenta un desplazamiento importante, respecto a la frecuencia que se asigna al mismo modo de vibración en el metanol libre.
- 6.- El máximo de absorción correspondiente a la vibración stretching asimétrica del grupo  $\text{CH}_3$ , del acetato y del metanol, varía de las especies hidratadas a las metanólicas, disminuyendo la frecuencia en todos los compuestos metanólicos.
- 7.- El máximo de absorción asignado a la vibración bending del agua, desaparece en los complejos metanólicos en que se ha alcanzado la substitución total de las moléculas de agua por moléculas de metanol.
- 8.- Las especies metanólicas se caracterizan por la aparición de un máximo de absorción a la frecuencia de  $1130\text{ cm}^{-1}$ , que no aparece en las especies hidratadas y que es asignada a la vibración rocking del  $\text{CH}_3$  del metanol.
- 9.- La absorción correspondiente a la vibración stretching CO, que aparece a la frecuencia de  $1050\text{ cm}^{-1}$ , sufre variaciones notables, en cuanto a su intensidad, desdoblándose, en general, en los complejos metanólicos.



10.- Se realiza el análisis térmico diferencial, poniendo de manifiesto que existe una etapa de desolvatación correspondiente al metanol perfectamente delimitada y diferenciada de la correspondiente al agua.