

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS DOCTORAL

**Nuevas aportaciones al estudio de las hidroxisales de metales  
pesados divalentes**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Alejandro Guerrero Laverat**

DIRECTOR:

**Enrique Gutiérrez Ríos**

Madrid, 2015

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326703513

*A mi amigo Rafael  
con el mejor apeto  
A*

NUEVAS APORTACIONES AL ESTUDIO  
DE LAS HIDROXISALES DE METALES  
PESADOS DIVALENTES

TESIS DOCTORAL

POR

ALEJANDRO GUERRERO LAVERAT



FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
BIBLIOTECA

b16398452  
i38154328

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID  
Facultad de Ciencias Químicas  
BIBLIOTECA  
Nº Registro .....33394.....

Madrid, 1978

# INDICE

	<u>Página</u>
<b>I.- <u>INTRODUCCION</u></b>	
I.1.- <i>Justificación del estudio, .....</i>	4
I.2.- <i>Plan de trabajo, .....</i>	6
<b>II.- <u>DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DEL TIOCIANATO DE COBALTO</u></b>	
II.1.- <i>Antecedentes sobre el tiocianato de cobalto, .....</i>	9
II.2.- <i>Preparación, identificación y descomposición térmica, .....</i>	13
II.3.- <i>Resolución de su estructura por el método del cristal           único, .....</i>	33
A) <i>Introducción, .....</i>	33
B) <i>Estudio preliminar, .....</i>	42
C) <i>Intensidades y factores de estructura, .....</i>	60
D) <i>Resolución de la estructura, .....</i>	70
E) <i>La estructura completada y refinada, .....</i>	85
F) <i>La estructura acabada. Átomos de hidrógeno, .....</i>	97
G) <i>Descripción y discusión de la estructura, .....</i>	109
<b>III.- <u>HIDROXITIOCIANATOS DE COBALTO</u></b>	
III.1.- <i>Métodos de obtención de hidroxisales, .....</i>	119
III.2.- <i>Precipitación de los hidroxitiocianatos de cobalto           por hidrólisis alcalina. Identificación de los pre-           cipitados. Curvas de hidrólisis, .....</i>	122
<b>IV.- <u>GENERALIZACION DEL ESTUDIO DE LA PRECIPITACION DE HIDROXI- SALES.</u></b>	
IV.1.- <i>Curvas de precipitación. Ecuaciones generales, ....</i>	138
A) <i>Método de precipitación de las soluciones equinor-           males, .....</i>	139
B) <i>Método de soluciones con distinta normalidad, .....</i>	173
C) <i>Método del volumen fijo, .....</i>	179
D) <i>Casos en que los iones forman complejos, .....</i>	183

E) Aplicación de las fórmulas anteriores al hidrox <i>i</i> tiocianato de cobalto, .....	193
IV.2.- Cálculo del producto de solubilidad, .....	200
IV.3.- Cálculo de funciones termodinámicas, .....	205
V.- <u>CONCLUSIONES</u> , .....	210
VI.- <u>BIBLIOGRAFIA</u> , .....	217

## I. INTRODUCCION

## I.1. Justificación del estudio

Este estudio sobre hidroxitiocianatos se ha realizado en el Instituto de Química Inorgánica "Elhúyar" del C.S.I.C., en la Sección de Hidroxisales, en el marco de un programa general, cuya finalidad principal consiste en ampliar y sistematizar el campo de conocimientos relativo a las sales básicas.

El estudio sistemático sobre estos compuestos lo inició, en 1930, W. Feitknecht, estudios que continúan sus discípulos en la actualidad. Asimismo, posteriormente se han formado varias escuelas dedicadas a estos compuestos, si bien cada una de ellas toma una orientación distinta. Se pueden citar algunas de las más interesantes - como la escuela dirigida por Mme. U. Walter-Lèvy que desde 1935 hasta la actualidad realiza estudios sobre hidroxisales; también en el Russian Journal of Inorganic Chemistry se citan trabajos de diversos autores sobre hidroxisales precipitadas con amoníaco. Por último, entre las más recientes, está la escuela dirigida por D. Louer, en Rennes, que ha iniciado el estudio de hidroxisales desde el punto de vista cristalográfico.

Por lo que respecta a la escuela de Madrid, las investigaciones se iniciaron en 1957 bajo la dirección

del Prof. Dr. D. Enrique Gutierrez Ríos, con la colaboración del Dr. D. Jesús Cano Ruiz, y D. Oscar García Martínez en primer lugar (I.1)(I.2). Posteriormente, dicho programa, ha dado lugar a la realización de varias tesis doctorales, (I.3) (I.4) (I.5) (I.6) (I.7), así como a la publicación de numerosos trabajos, en los que se da cuenta de la preparación e identificación de diversas hidroxi sales tanto simples como mixtas (I.8) (I.9) (I.10).

Frecuentemente, la investigación sobre hidroxi sales se limita a la consideración del precipitado; sin embargo, a medida que hemos ido avanzando en el estudio de estos compuestos, se nos ha impuesto la necesidad de analizar, no sólo el precipitado, sino también las aguas madres, y poder determinar así las condiciones de equilibrio en que tiene lugar dicha precipitación.

Los motivos por los cuales se eligió el ión - tiocianato para la realización del presente trabajo, son los siguientes:

-Los tiocianatos se comportan de manera análoga a los haluros, de aquí su consideración de pseudohalógeno y, por tanto, puede contribuir a formar cuerpo de doctrina con las principales hidroxisales de haluros que ya han sido estudiadas por nosotros (I.11) (I.12).

-Las hidroxisales formadas por el ión tiocianato, no habían sido anteriormente estudiadas, y los únicos trabajos existentes sobre hidroxitiocianatos, han sido precisamente los iniciados y realizados por nosotros (I.13) (I.14) (I.15) (I.16), habiéndose obtenido ya resultados altamente interesantes.

-Los tiocianatos neutros muestran estabilidades térmicas y fotoquímicas suficientes como para presuponer razonablemente que las correspondientes sales básicas sean suceptibles de admitir tratamientos similares a los ya empleados en la formación de los hidroxiclорuros.

## I.2. Plan de trabajo

Se impuso en primer lugar, la necesidad de sintetizar en nuestros laboratorios el tiocianato de cobalto por no encontrarse este producto disponible en el comercio. En segundo lugar, la escasa y contradictoria información que sobre el mismo hallamos en la bibliografía, nos obligó a estudiar sus principales propiedades y, muy especialmente, sus características termoquímicas y comportamiento en solución acuosa .

Asimismo, se hizo necesario la resolución de su estructura cristalina; para ello se empleó el método del

"cristal único".

Una vez obtenido y estudiado el tiocianato de cobalto, se realizó su hidrólisis alcalina, operando a - diversas concentraciones de la sal neutra, utilizando diferentes proporciones de sosa, cambiando la temperatura y tiempo de envejecimiento etc., para estudiar así lo más ampliamente posible, los fenómenos de precipitación de éstas hidroxisales.

Del conocimiento completo relativo al equilibrio precipitado-aguas madres en el caso de los hidroxitiocianatos de cobalto, se han podido generalizar unas - fórmulas que, con ayuda de los correspondientes diagramas, facilitan la interpretación de la hidrólisis de las sales neutras; dichas fórmulas nos han permitido comprobar asi-mismo, la bandad de los resultados experimentales alcanzados en éste y en otros estudios.

II.- DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DEL TIOCIANATO DE COBALTO.

## II.1 Antecedentes sobre el tiocianato de cobalto

Sobre los tiocianatos de metales pesados se encuentra, en general, una información deficiente en la bibliografía. En el caso concreto a que aquí nos referimos, el tiocianato de cobalto, P. Pascal (II.1) recoge - algunos procedimientos de obtención de sus diversos hidratos, así como algunas de sus propiedades; pero todas las referencias bibliográficas que cita son muy antiguas, las más recientes no van más allá de 1930.

Haciendo un resumen de los datos recogidos en dicho libro, tenemos la descripción y métodos de obtención de los diversos hidratos, como ya hemos citado:

Así, por ejemplo, existe una sal anhidra que se obtiene por calentamiento de trihidrato a 105°C (II.2), o del hemihidrato a 100°C, o por su combinación con alcohol etílico (II.3). Se trata de un polvo amarillo castaño.

El  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  es un compuesto amarillo-castaño también, y se obtiene por disolución de  $\text{CoCO}_3$  en  $\text{HSCN}$ .

El  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  fué obtenido por Rosenhein y Ohn (II.4) por el mismo procedimiento que el anterior. Es un compuesto cristalino en forma de cristales violeta rojos por transparencia, que al disolverse en agua dan una coloración azul, que al diluir se vuelve rosa. La disolu

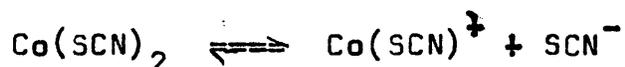
ción en alcohol permanece azul.

Grossmann y Hunseler (II.5) obtienen un compuesto por doble descomposición entre soluciones de sulfato de Co(II) y tiocianato de Ba. La disolución, que es roja, al concentrar se vuelve azul. Los cristales que se obtienen los describen como de aspecto rómbico de color rojo vino, y se le asigna la fórmula  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; por exposición al aire estos cristales se vuelven castaños y pierden su transparencia. Sin embargo, Hantzsch y Schlegel (II.2) han obtenido por este mismo procedimiento el trihidrato, lo que dio lugar a que existiera cierto desacuerdo acerca de si el compuesto obtenido es el tri - o el tetrahidrato.

Posteriormente, en 1973, Baylar (II.6) cita la obtención del tiocianato de cobalto tetrahidratado por cristalización de una mezcla de disoluciones de carbonato de cobalto y ácido tiociánico. Indica que es un compuesto delicuescente, y sus soluciones concentradas son de color azul oscuro, que al diluir pasan a rosa. En disolventes orgánicos este compuesto de disoluciones de color azul.

Por lo que respecta a las propiedades del tiocianato de cobalto, no se puede decir que exista demasiada información. Hay algunas referencias acerca de la de-

terminación de la densidad y viscosidad de sus disoluciones acuosas. También parece ser que se ha estudiado algo sobre el descenso del punto de congelación y elevación - del punto de fusión, con lo que se ha puesto en evidencia su disociación (II.3) (II.7):



Por otra parte, los tiocianatos de cobalto han sido también descritos como tiocianatos dobles que contienen el ion complejo  $\text{Co(SCN)}_4^{2-}$ , si bien el ácido correspondiente  $\text{H}_2(\text{SCN})_4$  no ha sido aislado. Pero los equilibrios observados, especialmente en disolución acuosa, son más complicados, produciéndose cambios en la coloración. Lehmné (II.8), por medio de un estudio detallado del espectro de absorción en el visible, ha deducido la existencia en proporciones variables de diversas fases en disolución.

Con referencia a estudios posteriores sobre el tiocianato de cobalto, Tramer (II.9), en un estudio general sobre la aplicación de la espectroscopía infrarroja a los tiocianatos, alude para el caso del  $\text{Co(SCN)}_2$  al cambio de estructura que sufre durante la deshidratación, poniéndolo de manifiesto por la citada técnica, pero sin profundizar más en ello.

Otros estudios que se refieren al tiocianato de cobalto son los que están relacionados con la formación de complejos de los compuestos de metales de transición. Cotton y Francis (II.10) parten del  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  para la formación de complejos con dimetilsulfóxido.

También en algunos trabajos sobre la descomposición térmica de complejos del tiocianato de cobalto con piperidina (II.11) y etiléndiamina (II.12), citan este compuesto como uno de los puntos intermedios.

Se puede concluir, pues, de esta revisión bibliográfica, que hay poca y contradictoria información acerca del tiocianato de cobalto, especialmente en lo que se refiere, por un lado al número de moléculas de agua de cristalización, así como a sus propiedades cristalográficas; y, por otro, a su comportamiento en solución acuosa, a su descomposición térmica, etc.. Por todo ello se puede considerar de gran interés los resultados que, al respecto, se exponen a continuación.

## II.2.- Preparación, identificación y descomposición térmica.

### a) Preparación del tiocianato de cobalto

El tiocianato de Co no existe en el comercio, por lo que ha sido necesario prepararlo e identificarlo. El método empleado ha sido una doble descomposición entre el tiocianato de bario y sulfato de cobalto:



Pero a su vez ha habido que preparar también el tiocianato de bario, lo cual se ha realizado de acuerdo con el siguiente procedimiento (II.13):



Una vez obtenido el tiocianato de Bario se identificó por Rayos X. En la tabla II.1 se presentan las lecturas de los diagramas de rayos X del compuesto obtenido, y se comparan con las encontradas en la bibliografía (II.14).

Una vez identificado el tiocianato de bario se procedió a la preparación del tiocianato de cobalto:

Se mezclaron disoluciones equimoleculares de sulfato de cobalto y tiocianato de bario previamente ca-

TABLA II. 1

(SCN)<sub>2</sub> Ba  
experimental

<u>d</u>	<u>I/I<sub>0</sub></u>
7,6	F
6,5	M
5,9	M
4,23	M
3,92	M
3,82	DD
3,64	D
3,39	F
3,17	M
3,09	D
2,92	D
2,80	D
2,65	F
2,55	M
2,41	DD
2,21	F
2,15	D
1,97	M
1,92	DD
1,85	DD
1,78	D
1,74	DD
1,70	D
1,65	DD
1,60	DD
1,53	DD
1,45	DD

(SCN)<sub>2</sub> Ba  
ficha 1-0087 ASTM

<u>d</u>	<u>I/I<sub>0</sub></u>
7,7	100
6,5	75
6,0	50
4,22	80
3,91	50
3,69	30
3,40	100
3,16	50
3,02	20
2,92	20
2,80	20
2,66	100
2,54	75
2,41	15
2,22	20
2,15	50
2,02	10
1,97	40
1,92	10
1,86	10
1,78	20
1,74	10
1,71	15
1,65	15
1,59	20
1,53	10
1,46	10
1,37	5
1,33	10

lentas a 50-70°C. Se filtró el precipitado de sulfato de bario y, a partir de la solución (en la cual se comprobó que no existía exceso de  $Ba^{2+}$  ni de  $SCN^-$ ) se obtuvo cristalizado el tiocianato de cobalto. Aparece en forma de grandes cristales de color rojo vino, y algunos de ellos formando maclas de dos y tres cristales.

#### b) Identificación del tiocianato de cobalto

La identificación de estos cristales se ha realizado por análisis químico y por difracción de rayos X:

El  $Co^{2+}$ , se analizó colorimétricamente mediante la formación de un complejo con nitroso R Sal.

El ión tiocianato se ha determinado del siguiente modo:

- El azufre, gravimétricamente, oxidándolo a  $SO_4^{=}$  y precipitándolo después como sulfato de bario.

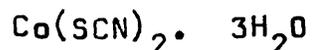
- El carbono, como  $CO_2$ , es un aparato Strohleim.

- El nitrógeno se analizó como  $NH_3$ , por el método Kjeldahl.

El análisis completo de tres muestras diferentes dió los siguientes resultados:

	<u>%Co<sup>2+</sup></u>	<u>% SCN<sup>-</sup></u>
Muestra 1	25,9	50,1
Muestra 2	26,0	50,2
Muestra 3	26,0	50,0

Como puede observarse, la reproductividad de los análisis es bastante buena. Estos resultados analíticos dan lugar a la fórmula correspondiente del compuesto - trihidratado:



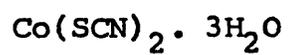
Con este resultado se está de acuerdo con el obtenido por Hantzsch y Schlegel (II.2), que lo preparan también por el mismo procedimiento.

La identificación por difracción de rayos X, se ha hecho con objeto de comparar resultados, y tuvo lugar cada vez que se realizaba una nueva preparación. Los diagramas de todos ellos han resultado ser idénticos. En la tabla II.2 se presentan los espaciados basales.

c) Descomposición térmica del tiocianato de cobalto.

Según se ha visto anteriormente en la bibliografía, hay bastante desacuerdo acerca del número de moléculas de agua de cristalización que tiene el tiocianato de cobalto obtenido por reacción entre el tiocianato de bario y el sulfato de cobalto. Por otra parte, tampoco existe información sobre la descomposición térmica de dicho compuesto.

TABLA II.2



---

d	I/I <sub>0</sub>
10,5	DD
6,19	FF
5,43	DD
4,83	M
4,00	DD
3,80	DD
3,40	D
3,24	M
2,88	M
2,70	DD
2,38	D

---

En vista de ello se realizó un estudio de la descomposición térmica del tiocianato de cobalto que, en nuestro caso, según los análisis químicos efectuados, se corresponde con el trihidrato. Este estudio nos permitió, en primer lugar, conocer la estabilidad térmica del anión y saber así en qué condiciones se puede manejar para la obtención de sus hidroxisales. En segundo lugar, dicho estudio contribuyó a esclarecer el número de moléculas de agua que contiene, de una manera definitiva.

La descomposición térmica se ha realizado en dos tipos de termobalanza: Mettler, que permite hacer la determinación simultánea de termogravimetría, termogravimetría diferencial y análisis térmico diferencial, y en una "Delta Therm", modelo D 2000R, esta última para calcular los calores de deshidratación del tiocianato de cobalto. En la tabla II.3 se presentan las condiciones de los diagramas realizados en la Mettler. Asimismo en la figura II.1 se presenta la forma de la curva, que es igual en todas ellas.

DE la observación de la figura II.1 se deduce, a primera vista, que en la región de los 100°C hay una pérdida de peso en el ATG, que se corresponde con un pico endotérmico en el ATD, el cual puede observarse que se

TABLA II. 3

---

Curva	Peso de la muestra	Velocidad calentamiento	Margen ATD	Margen ATG	Margen DTG	Atmósfera
1	30,74 mg	10°C/min.	100	100 mg	5 mg/m	aire
2	54,10 mg	6°C/min.	200	100 mg	20 mg/m	aire
3	101,38 mg	4°C/min.	200	100 mg	5 mg/m	helio
4	42,60 mg	6°C/min.	200	100 mg	5 mg/m	helio

---

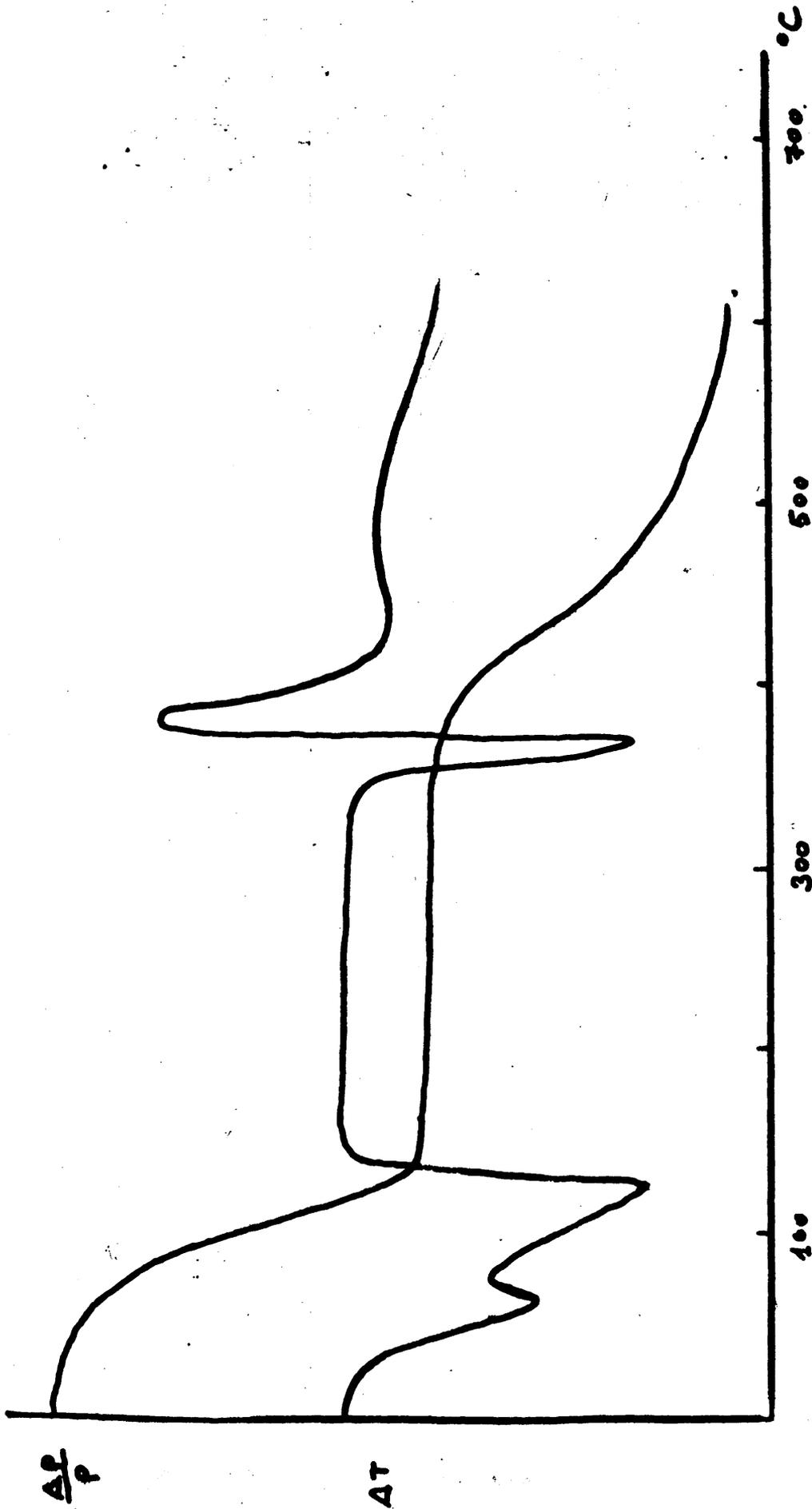


Figura II.1 . Descomposición térmica del tiocianato de cobalto.

desdobra en dos picos más pequeños. Luego se mantiene estable la curva, entre los 400-450°C aparece un nuevo pico endotérmico seguido de otro exotérmico en el ATD, así como la correspondiente pérdida de peso en el ATG.

Se han realizado diagramas de rayos X de los residuos correspondientes a cada pérdida. En primer lugar, se realizó un diagrama de rayos X de la muestra deshidratada en la Mettler a 150°C, resultando un diagrama completamente diferente al del tiocianato de cobalto hidratado. Comparese la tabla II.4 con la II.2 citada anteriormente

Para comprobar estos resultados, se realizaron calentamientos en estufa a 120°C, encontrándose que el diagrama de rayos X correspondiente a ésta última experiencia, es idéntico al de la experiencia anterior.

Se obtuvo también un diagrama de rayos X de un residuo de una curva realizada en la Mettler hasta 500°C, comprobándose que dicho diagrama se corresponde con el del sulfuro de cobalto (II.15). Todo esto hace suponer pues, que a esta temperatura, la transformación que ocurre es la descomposición del tiocianato.

#### Comprobación del número de moléculas de agua

Finalmente, también de estos diagramas de ATG,

TABLA II. 4



muestra deshidratada  
a 150°C

---

d	I/I <sub>0</sub>
5,96	F
5,14	D
4,39	F
3,48	D
2,86	MF
2,59	M
2,50	M
2,37	M
2,28	M
2,21	M
2,14	F
1,996	M
1,780	M
1,721	M
1,679	M

---

se puede deducir cuantas moléculas de agua se pierden en la región de los 100°C. Calculada la pérdida de peso en las cuatro curvas realizadas en la Mettler, se pudo comprobar, una vez más, que se corresponde con tres moléculas de agua. En la tabla II.5 se exponen los resultados. De todo esto se deduce, pues, que el compuesto obtenido por nosotros es el trihidrato.

### Cálculo de la energía de deshidratación

En los diagramas de ATD observamos que el proceso endotérmico de la pérdida de agua, ocurrido antes de los 150°C, aparece en forma de dos picos solapados.- Acabamos de ver, por otra parte, con los cálculos de los ATG que dicha pérdida corresponde exactamente a tres moléculas de agua; en el primer pico se pierde una molécula de agua, y en el segundo, las otras dos. Esto naturalmente se debe a que las tres moléculas de agua no son equivalentes.

Con el fin de independizar estos picos, se realizaron las curvas de ATD en el Delta Therm, variando las condiciones operativas y empleando diluyentes.

Logrado éste propósito, pasamos a calcular los calores de deshidratación correspondientes a la pérdida

TABLA II. 5

Curva ATG	Pesos iniciales	Pesos finales	Moléculas de agua perdidas
1	0,03074 g	0,02324 g	3,105
2	0,05410 g	0,04110 g	3,050
3	0,10138 g	0,07728 g	3,026
4	0,04261 g	0,03281 g	2,928

de las citadas tres moléculas de agua.

Son numerosos los métodos que nos ofrece la bibliografía para determinar estos calores a partir de las curvas de ATD y ATG. No parece necesario enumerar todos ellos, ya que los más importantes se comentan en el trabajo de A. Mata Arjona (II.16) y en el libro de W.W. M. Wenlandt (II.17).

Si mientras se realiza un ATD, la sustancia en estudio sufre una transformación que lleve consigo algún efecto térmico (absorción o desprendimiento de calor), el área del pico que ocasiona este efecto térmico, es proporcional al calor de transformación y a la masa de la muestra; esto se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta H m = k A$$

Siendo  $\Delta H$  el calor de transformación,  $m$  la masa de la muestra,  $A$  el área del pico, y  $k$  una constante de proporcionalidad.  $k$  es función de la temperatura en las curvas de ATD.

Para obviar errores y simplificar cálculos, operamos bajo las condiciones siguientes:

1º.- Se considera  $k$  constante con la temperatura, ya que las temperaturas de los picos cuyas áreas medimos, están

muy próximas entre sí.

2ª.- Se mezcla la muestra con patrón interno, que no reaccione con ella, que experimente el mismo fenómeno a distinta temperatura, aunque próxima y, cuyo calor de transformación sea conocido. Usamos el  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ya que su calor de deshidratación es conocido.

3ª.- Se diluye la mezcla con la sustancia de referencia para que las características térmicas en los dos pocillos sean lo más análogos posibles.

Ensayos realizados:

Se han efectuado tres ensayos en el horno de - ATD de pocillos múltiples con lo que se pueden conseguir varias curvas simultáneamente.

1ª.- En un pocillo se ha puesto una mezcla de oxalato cálcico y alúmina al 50 % con un peso total de 99,81mg. En otro pocillo, otra mezcla al 50%, de tiocianato de cobalto y alúmina con un peso total de 133,83 mg. En un tercer pocillo, alúmina sola como sustancia de referencia.

En la figura II.2 se presentan las curvas realizadas en estas circunstancias, la 1ª, que corresponde a la mezcla de oxalato cálcico y alúmina al 50%; y la segunda, a la mezcla de tiocianato de cobalto y alúmina. Los

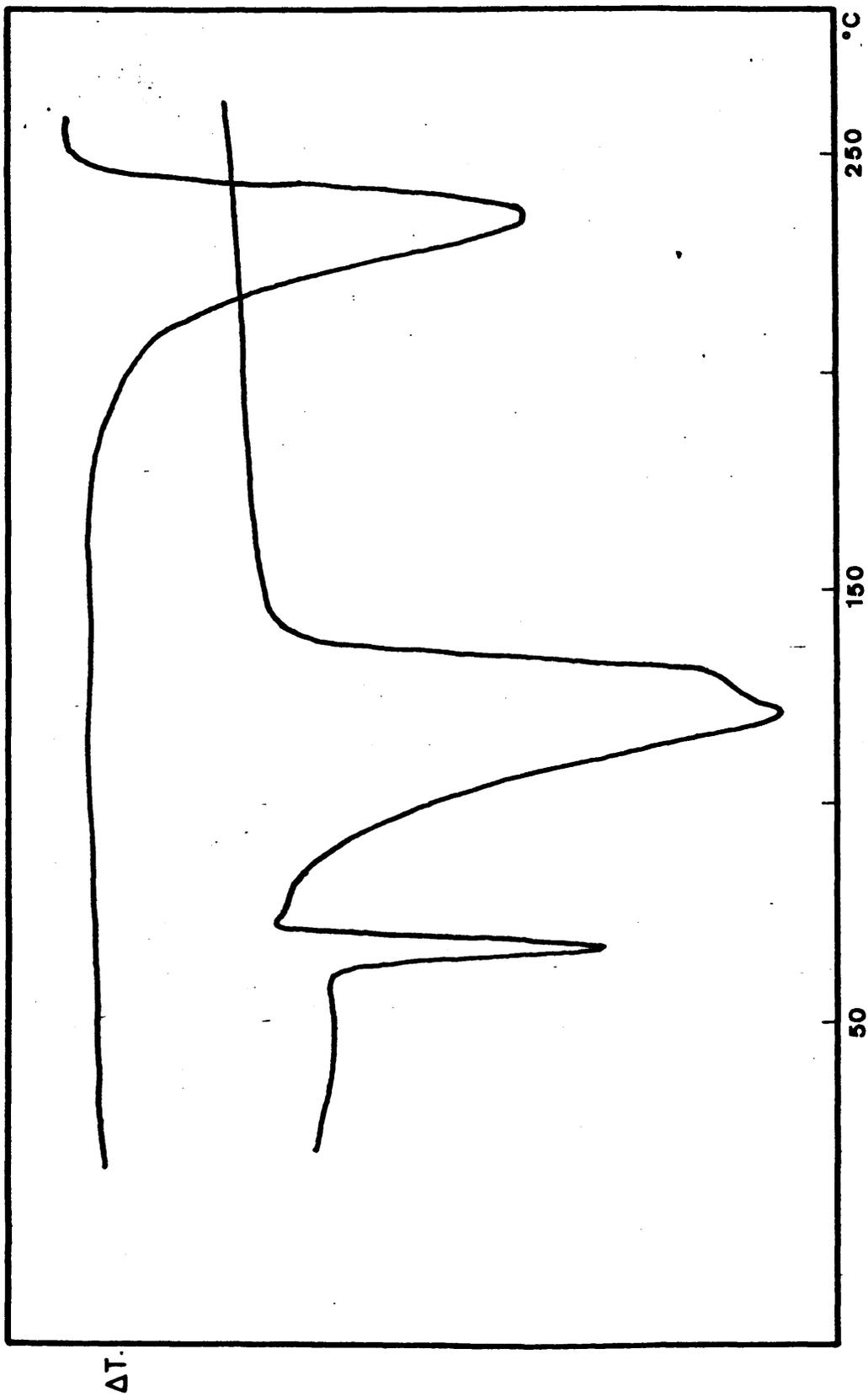


Figura II.2

resultados de aplicar a estas curvas, la fórmula anteriormente indicada para el cálculo del calor de deshidratación se dan en la tabla II.6;

2º.- En este ensayo, se han colocado en un pocillo 100,00 mg de tiocianato de cobalto y 100,12 mg de oxalato cálcico. En otro pocillo se ha puesto alúmina como sustancia de referencia. La figura II.3 es la representación gráfica de esta experiencia, y los resultados correspondientes vienen asimismo en la tabla II.6.

3º.- En el primer pocillo se han mezclado 38,00 mg de oxalato cálcico con 115,00 mg de alúmina. En el segundo pocillo, se han colocado 67,855 mg de alúmina, 34,04 mg de oxalato cálcico y 34,02 mg de tiocianato de cobalto. En el tercer pocillo se pone alúmina como sustancia de referencia. En la gráfica II.4 se representa mediante la curva 1 la mezcla de oxalato cálcico y alúmina, y mediante la curva 2 la mezcla de alúmina, oxalato cálcico y tiocianato de cobalto. En la tabla II.6 vienen también reseñados los resultados correspondientes a esta experiencia, que en este caso están duplicados, ya que los primeros se han calculado comparando las curvas 1 y 2, y los segundos, calculando únicamente los picos de la curva nº 2.

TABLA II. 6

Figura	Primer pico 1 mol de H <sub>2</sub> O	Segundo pico 2 moles de H <sub>2</sub> O
--------	--	---

---

II.2	4,63 Kcal/mol	32,50 Kcal/mol
------	---------------	----------------

II.3	4,61 Kcal/mol	33,54 Kcal/mol
------	---------------	----------------

	4,65 Kcal/mol	35,28 Kcal/mol
--	---------------	----------------

II.4	4,44 Kcal/mol	35,20 Kcal/mol
------	---------------	----------------

---

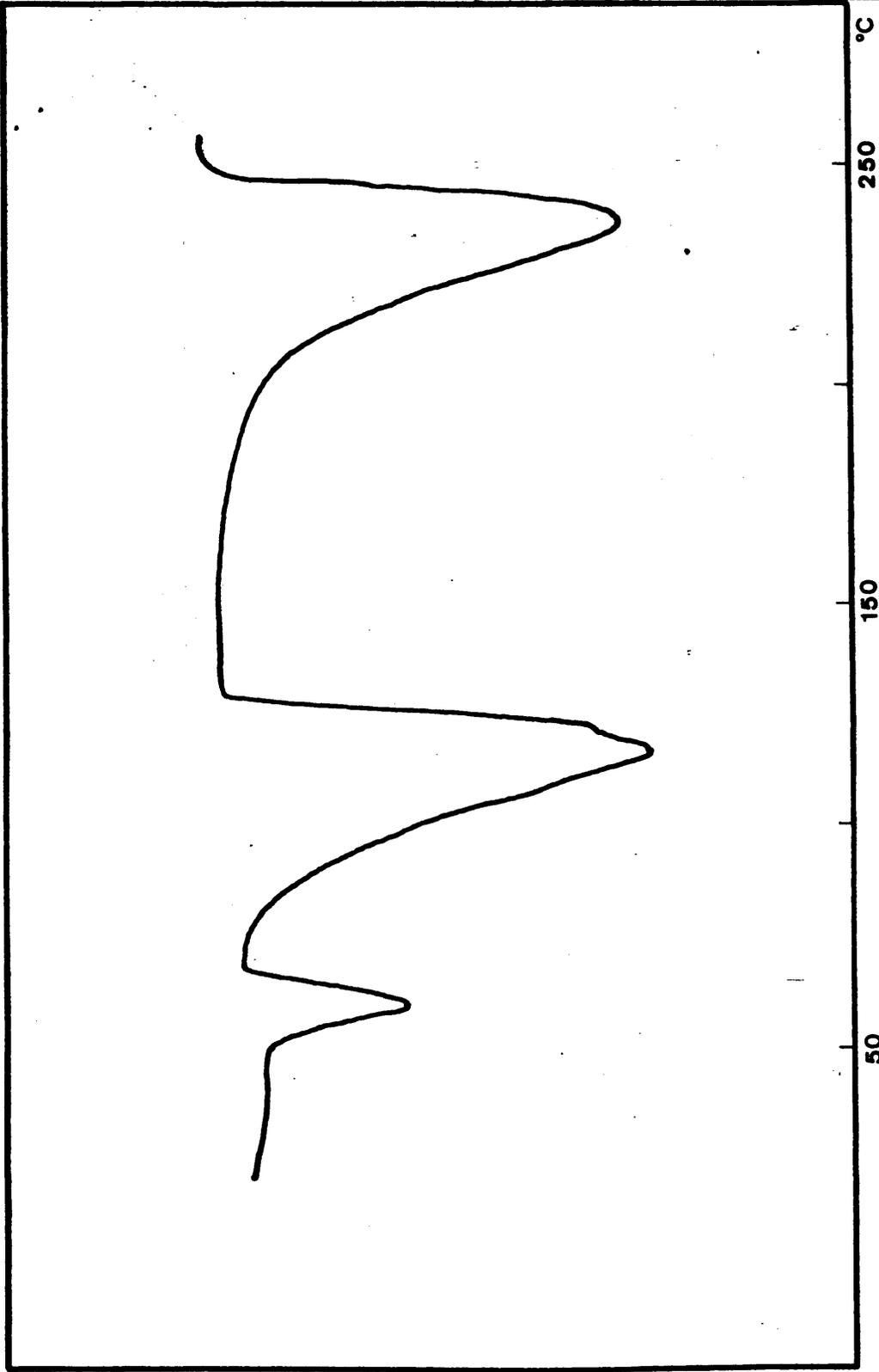


Figura II.3

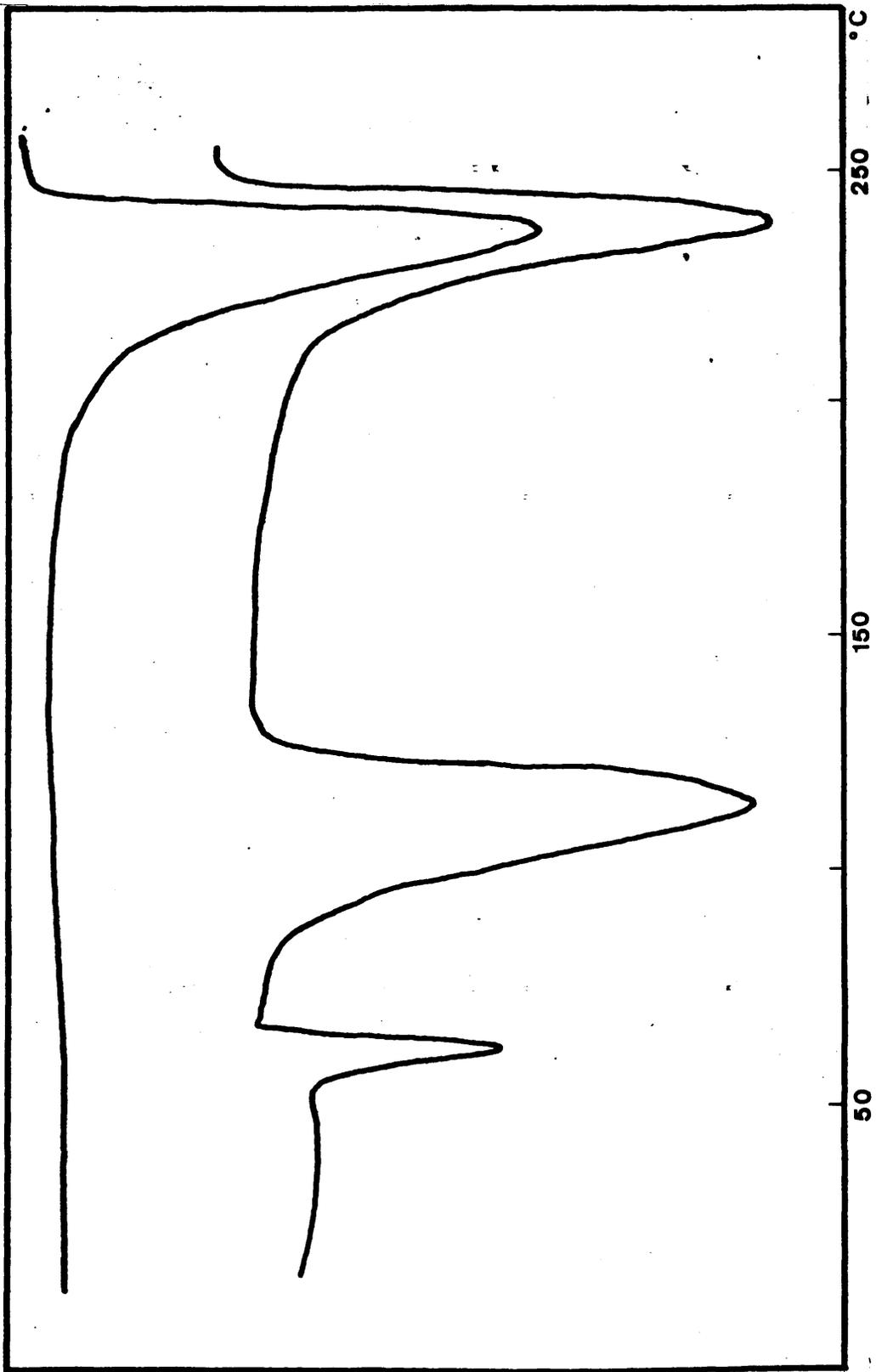


Figure II.4

A la vista de los valores obtenidos para los calores de deshidratación, que vienen recopilados en la tabla II.6, notamos una estimable diferencia entre la pérdida del primer mol de agua y la de los otros dos, de acuerdo con las posiciones de las moléculas de agua encontradas al resolver la estructura del cristal del  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

d) Determinación de la densidad del  $\text{Co}(\text{SCN})_{2.3} \text{H}_2\text{O}$

La densidad se ha determinado por el método del picnómetro, usando tolueno como líquido dispersante, a una temperatura de 20°C. Se han realizado cuatro experiencias que conducen a los siguientes resultados:

<u>Experiencia</u>	<u>D gr/cm<sup>3</sup></u>
1	1`90177
2	2`92789
3	1`90265
4	1`89970

D medida = 1`907

Esta determinación es de sumo interés, ya que este valor va a ser aplicado en la determinación de la estructura cristalina del  $\text{Co}(\text{SCN})_{2.3} \text{H}_2\text{O}$ .

## II.3.- RESOLUCION DE LA ESTRUCTURA DEL TIOCIANATO DE CO BALTO POR EL METODO DEL "CRISTAL UNICO"

### a) Introducción

El método que existe hoy día más inequívoco para la resolución de una estructura molecular, consiste en la obtención, interpretación y estudio del espectro de difracción de un haz de rayos X monocromático, producido por la red cristalina de un monocristal del compuesto (II.31).

El postulado reticular establece como modelo para un cristal, una distribución reticular en tres dimensiones de grupos atómicos, de forma que sus posiciones se encuentran relacionadas por elementos de simetría que poseen la estructura matemática de Grupo, en el que se incluyen las traslaciones de la red.

Una molécula queda resuelta cuando se determina este grupo de simetrías, según el cual se empaqueta en el espacio las posiciones de todos los átomos que constituyen la molécula ( $\underline{r}_j$ ) dentro de la unidad de repetición de la red (celdilla unidad), los semiejes y orientación del tensor que refleja la distribución térmica de cada átomo ( $\underline{U}_j$ ) y el factor de escala que norma

liza según tamaño de cristal e intensidad del haz incidente (sf.).

En la interacción de rayos X incidentes y el cristal, los electrones de los átomos, según el modelo ondulatorio clásico, se convierten en centros emisores de radiación dispersada con igual frecuencia que la incidente (dispersión elástica). Ahora bien, como las distancias interatómicas en el cristal son del orden de la longitud de onda de la radiación empleada, los rayos dispersados pueden producir interferencias constructivas o destructivas, dando lugar a lo que se conoce como Espectro de difracción. En él la distribución espacial y la intensidad de los haces difractados en los máximos de interferencia son función de las características de la radiación incidente, de la naturaleza del compuesto, de las características de la red cristalina de las posiciones atómicas y del método de obtención del espectro, de forma que:

a.- La dirección de los haces viene determinada por la radiación y las dimensiones de la celdilla unidad según las leyes de Laue y Bragg:  $\lambda = 2d \sin \theta$

b.- Las intensidades de los máximos de difracción dependen de las posiciones  $\underline{r}_j$ , la vibración térmica  $\underline{U}_j$

de los átomos contenidos en la celdilla unidad:

$$I_{hkl} = K \cdot F_{hkl}^2, \quad F_{hkl} = \sum f_j(s) \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)),$$

$$f_j(s) = f_{0j}(s) \exp[-2\pi \sum U_{ij} a_i^* a_j^* h_i h_j], \quad s = \sin \theta / \lambda$$

(Siendo  $f_{0j}(s)$  el factor de dispersión atómico del átomo en reposo y  $a_i^*$  los ejes recíprocos).

Las direcciones de dispersión pueden determinarse experimentalmente y, por tanto, de aquí deducirse las dimensiones de la celdilla unidad del cristal. Además de la simetría de posición e intensidad de estos haces, así como de su presencia o ausencia sistemática, se puede llegar a conocer la simetría del cristal, tanto su grupo puntual, como el sistema y el grupo espacial, con la única ambigüedad, en ocasiones, de la presencia o ausencia de un centro de simetría, ya que los espectros de difracción son, salvo contadas excepciones, centrisimétricos (ley de Friedel).

Por otra parte, si se conocen los factores de estructura  $F_{hkl}$ , que son las resultantes de la composición de las ondas dispersadas por los átomos en diferentes direcciones, tanto en amplitud  $|F_{hkl}|$  como en fase  $\varphi_{hkl}$ , pueden conocerse el modelo geométrico y térmico que resuelve la estructura. En efecto, al ser el cristal un fenómeno triplemente periódico, la distribución de la den

idad electrónica  $\rho$  puede expresarse en serie de Fourier como:

$$\rho = K' \sum_h \sum_k \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

y sus máximos dan la imagen de la agrupación atómica en el cristal.

Ahora bien, el método de Fresnel para composición de movimientos armónicos, utiliza, para estos factores de estructura la representación compleja y experimentalmente sólo conocemos su módulo:  $|F_{hkl}| \propto \sqrt{I_{hkl}}$ . El problema en cristalografía es dar fases a estos módulos, de forma adecuada a la estructura, para que nos reproduzca la imagen.

En la actualidad no existe un método directo de obtención, sólo hay indirectos y que se pueden dividir en dos grandes grupos: A) Métodos vectoriales: Hacen uso de una síntesis de Fourier de las intensidades (la función de Patterson):  $P(u, v, w) = K_1 \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cdot \cos[2\pi(hx + ky + lz)]$  cuyos máximos proporcionan información sobre vectores interatómicos,

de forma que, átomos relacionados por simetría proporcionan máximos de Patterson en situaciones muy especiales (Secciones Harker). Si hay un átomo que domine con su poder de dispersión el resto, este método se hace

muy conveniente, ya que la posición del átomo se puede conocer analizando las mencionadas secciones que son características del grupo espacial directamente accesible

B) Métodos probabilísticos: Hacen uso de que la distribución de factores de estructura según el grupo espacial, proporciona relaciones entre las fases y sus amplitudes, pero no exactas, sino con una cierta probabilidad. De esta forma se puede llegar a dar un conjunto de fases con un grado de certidumbre. Este modelo habrá que comprobarlo posteriormente y ver si tiene buen acuerdo en el espectro previsto.

Una vez obtenido por cualquiera de estos métodos, un modelo, quizá incompleto y siempre sólo aproximado de la estructura, hace falta:

1º Contrastar el modelo con el experimento.

2º Completar, en su caso, el modelo.

3º Refinar el modelo.

El primer punto se logra a través del estimador

$R = \frac{\sum |F_{obs}| - |F_{cal}|}{\sum |F_{obs}|}$  que compara directamente las

observaciones con el modelo y nos da el índice de desacuerdo obtenido: también el conocimiento químico de las distancias y los ángulos en la agrupación atómica es guía indispensable.

El segundo punto se consigue mediante cálculos de la función de densidad electrónica  $\rho$  o bien de la densidad diferencia  $\rho_{obs} - \rho_{cal}$

Y el tercero es un proceso típico de mínimos - cuadrados en el que se minimiza una varianza cristalográfica dada por  $S^2 = \sum w_{hkl} (|F_{obs}|_{hkl} - |F_{cal}|_{hkl})^2$  de forma que observaciones  $|F_{hkl}|_{obs}$  y modelo  $|F_{hkl}|_{cal}$  se ponderan según la fiabilidad asignada a las observaciones.

La corrección final de una estructura según las líneas generales expuestas, podría resumirse en el siguiente cuadro de la tabla II.7.

Si la resolución ha tenido éxito, el método proporciona una imagen de la agrupación atómica en estudio - de la que pueden obtenerse resultados:

- a) Geométricos.- Distancias y ángulos de enlace. Ángulos de torsión. Distancias de empaquetamiento. Poliedros de coordinación. Simetrías etc.
- b) Físicos.- Modelo térmico. Parámetros de transformación de fases. Configuración absoluta etc.
- c) Químicos.- Cargas netas. Tipos de enlace. Distribución de la densidad electrónica. Zonas de reacti

	Aceptable	Buena	Excelente
Recogida de datos	Película	Película/ difractómetro	Difractómetro
Radiación	CuK $\alpha$	CuK $\alpha$	Mo K $\alpha$ (CuK $\alpha$ si no existen átomos pesados)
Medida de la intensidad	Apreciación directa	Fotómetro/medida $\omega$ o altura del pico	Contador, medida de $2\theta$ (filtros compensados o monocromáticos).
Fases para las que se recomienda.	Átomos pesados	Átomos pesados Métodos directos, superposición, ensayos mecánicos por tanteo	Cualquiera, incluso para técnicas con dispersión anómala
Refinamiento	Síntesis de diferencias	Método de mínimos cuadrados por diagonal o bloque diagonal.	Cálculo de matriz completa por mínimos cuadrados.
Parámetros térmicos	Isotrópico individual	Anisotrópico individual	Anisotrópico individual
Átomos H	No	Si	Si
R final	10 - 15 %	5 - 8 %	3 - 5 %
$\sigma$ para el enlace O - C	0,02-0,10 Å	0,007-0,02 Å	0,003 - 0,007 Å

Tabla II.7

vidad. Relaciones conformación-actividad  
etc.

Pero todo ello, bien tenido en cuenta que los resultados de la dispersión de Rayos X por un cristal se refieren a los centroides de la densidad electrónica promediados en tiempo y en celdilla.

En esta parte de la presente memoria, vamos a aplicar el método descrito al estudio del tiocianato de cobalto trihidratado  $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . El enlace tiocianato-metal, en tiocianatos complejos formados por diferentes elementos, muestra algunas características interesantes (II.18) que están siendo examinadas recientemente:

-Algunos iones metálicos (Cr, Zn, Co) coordinan normalmente con los nitrógenos finales de los grupos tiocianato, con distancias que pueden interpretarse bien como covalentes, bien como iónicas.

-Otros iones ( $2^{\text{a}}$  y  $3^{\text{er}}$  periodo, Rh, Ag, Cd, Pt, Hg) coordinan con los azufres terminales.

Además de la coordinación del Co, la estructura del grupo tiocianato y el empaquetamiento de las moléculas son motivos para el estudio de este tipo de compues

tos. Concretamente para el que nos ocupa, hay desacuerdo en la literatura para el número de moléculas de agua presentes (II.10) pero no hay confirmación concreta sobre esta sal de cobalto.

## b.- ESTUDIO PRELIMINAR

1.- Muestra utilizada. Difractómetro de monocristal.

a) Muestra utilizada.

El compuesto  $(\text{SCN})_2\text{Co}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  cristaliza de una disolución acuosa mediante evaporación lenta a temperatura ambiente. Posee una forma aproximadamente prismática, con un color rojo-púrpura. Los análisis químicos confirmaron que los cristales eran la sal trihidratada y el análisis por rayos X puso de manifiesto que eran cristales únicos, pero también que se descomponían cuando se exponían al aire, perdiendo agua y virando a un color azul. Por ello, y durante todo el estudio por rayos X, las muestras utilizadas fueron selladas dentro de capilares Lindemann. Las dimensiones de la muestra utilizada en la recopilación de datos, fueron 0,3x0,4x0,3 mm.

b) El difractómetro de monocristal.

La recogida de miles de datos de intensidades del espectro de un monocristal bajo condiciones concretas, es una de las tareas típicas para encargar a un ordenador electrónico, que controle: 1.- Movimientos del cristal y contador para situar a ambos en posición de Bragg.

2.- Salida de rayos, su detección, discriminación y amplificación.

### 3.- Grabación de datos.

El difractómetro de monocristal Philips 1100 utilizado posee una cuna euleriana de orientación con tres círculos  $\omega, \chi, \varphi$ , aparte del cuarto círculo  $\theta$  que sitúa el contador normalmente en posición bisecante del círculo  $\omega$  (Fig. II.5). La computadora sitúa el cristal en posición de Bragg mediante motores que, a partir de los índices  $h, k, l$  de la reflexión y las constantes reticulares, siguen las ecuaciones:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \underline{UB} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad \parallel \quad \begin{aligned} \sigma^* &= 2 \operatorname{sen} \theta = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \\ x &= 2 \operatorname{sen} \theta \cos \bar{\chi} \operatorname{sen} \varphi \\ y &= 2 \operatorname{sen} \theta \cos \bar{\chi} \cos \varphi \\ z &= 2 \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \bar{\chi} \end{aligned}$$

Tres subrutinas básicas constituyen la programación del difractómetro:

1ª.- Centrado el cristal en la cuna los círculos exploran el espacio en busca de máximos de intensidad. Las direcciones de los máximos que encuentran, las transforman en puntos de la red recíproca, con relación al sistema de referencia interno del aparato. Con veinticinco de estos puntos recíprocos, la subrutina busca coincidencias de vectores entre puntos por equipotencia y los más pequeños posibles en módulo, de forma que constituyan una base recíproca. Y a partir de ésta se obtienen las dimensiones de la red  $d_i$

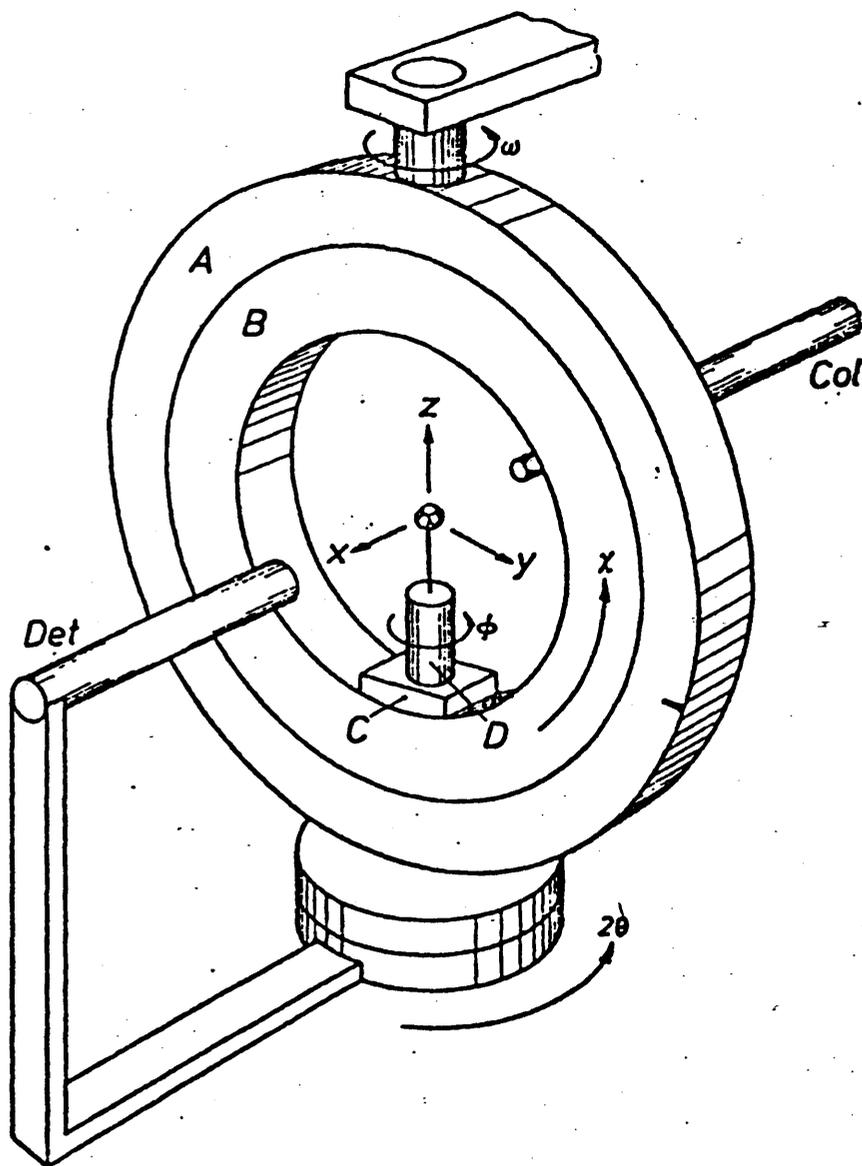


Figura II.5

recta. Este proceso puede ser refinado mediante mínimos cuadrados y reorientación de la muestra.

2ª.- Una vez conocido lo anterior, el difractómetro es capaz de situar cualquier reflexión si conoce sus índices, de forma que colimando mejor el haz y dándole varias direcciones recíprocas, puede explorar el espectro hallando los centroides de los máximos de intensidad para varias reflexiones y sus pares de Friedel. Con ello se halla una medida más precisa de los parámetros reticulares recíprocos.

3ª.- Del estudio del Grupo espacial del cristal, los perfiles de los máximos y su intensidad, así como del número de reflexiones a medir, se puede concluir una estrategia de medida que, reflejada en forma de parámetros, sirven al computador, para ir recogiendo las intensidades integradas del espectro, de acuerdo con las condiciones escogidas.

## 2.- Orientación y Métrica.

La primera subrutina anteriormente mencionada tiene por objeto el orientar los ejes cristalográficos del compuesto con relación al sistema de referencia interno al aparato,  $(\underline{u}_1 \underline{u}_2 \underline{u}_3)$  sistema ortonormal y conseguir el tensor métrico fundamental para medir dentro de la celdilla elegida. Un vector recíproco es aquí  $|S^*| = 2 \text{sen } \theta$

Al ir encontrando máximos de intensidad, el difractómetro les asigna coordenadas (xyz) de forma que al decidir qué vectores han de constituir la base de referencia, se puede formar la matriz de orientación UB con las componentes de los vectores escogidos

$$\begin{aligned} \underline{a}^* &= a_x^* \underline{u}_1 + a_y^* \underline{u}_2 + a_z^* \underline{u}_3 \\ \underline{b}^* &= b_x^* \underline{u}_1 + b_y^* \underline{u}_2 + b_z^* \underline{u}_3 \\ \underline{c}^* &= c_x^* \underline{u}_1 + c_y^* \underline{u}_2 + c_z^* \underline{u}_3 \end{aligned} \quad UB \equiv \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \underline{a}^* & \underline{b}^* & \underline{c}^* \end{pmatrix} = (\underline{u}_1 \underline{u}_2 \underline{u}_3) \underline{UB} \quad \text{y} \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \underline{UB} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

No es, pues, sino la matriz de transformación de la base interna a la del cristal, la cual naturalmente no tiene por qué ser ortonormal y que necesita, por tanto, definir una matriz de métrica  $M$ . Conviene elegir UB - tal que  $\det(UB) > 0$ , de forma que sea de igual orientación

que la base interna que es positiva. Los elementos  $M_{ij} = \lambda^2 \underline{a}_i^* \cdot \underline{a}_j^* = \lambda^2 a_i^* \cdot a_j^* \cos(a_i^* \wedge a_j^*)$  ya que los vectores están medidos en unidades  $\lambda$ , de forma que  $\underline{M} = \underline{UB}^t \cdot \underline{UB}$  y conocida  $M$ , se pueden obtener el valor de los ejes directos y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Tres objetivos adicionales se consiguen manejando convenientemente el computador:

1º.- Si con la métrica obtenida no se dan de ninguna manera índices enteros a los máximos escogidos, es indicación de posible macla y la muestra debe rechazarse, si no se puede emplear tiempo en resolver la macla.

2º.- Se tiene una tabla de picos con sus coordenadas internas a las que se puede recurrir siempre que se quiera reorientar el cristal. Mediante cambios de unos picos por otros mejor distribuidos en el espectro y reorientando - sus posiciones con colimadores de detector más finos y por mínimos cuadrados, se puede lograr mayor precisión en la orientación elegida.

3º.- En muchos casos, sobre todo cuando se trata de redes no primitivas, la orientación obtenida es triclinica y no corresponde a la verdadera simetría del compuesto. Entonces, existen indicadores en la matriz  $M$  en forma de relaciones sencillas entre sus elementos  $M_{ij}$  me-

diente los que se puede lograr la reducción de la celdilla elegida a la que refleja la verdadera simetría.

### 3.- Grupo puntual.-

La existencia de una red geométrica que justifique los máximos de intensidad dando índices enteros a los picos, no es suficiente para la asignación de sistema cristalino al compuesto. Lo que realmente define al sistema es la simetría del espectro, que en definitiva refleja la estructura interna.

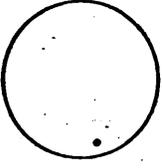
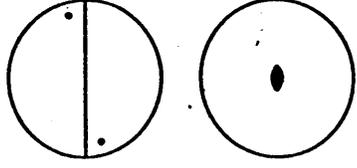
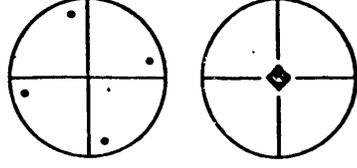
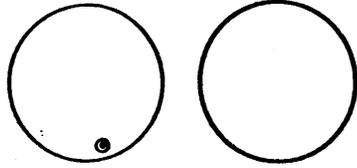
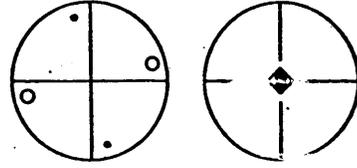
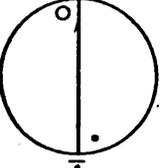
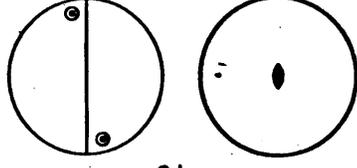
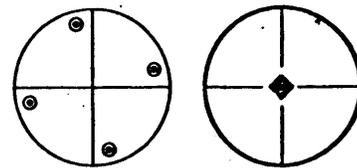
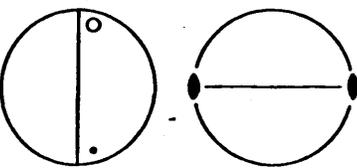
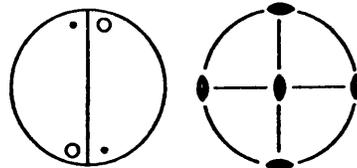
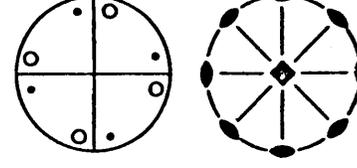
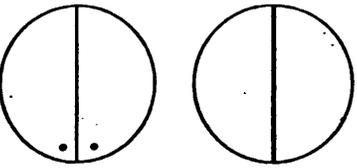
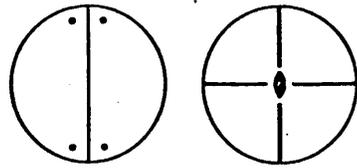
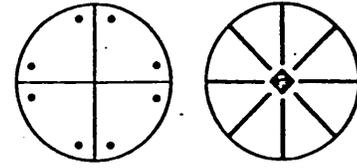
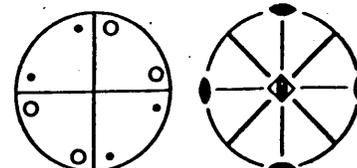
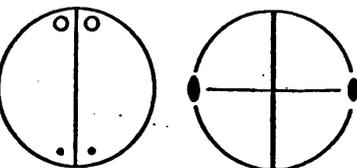
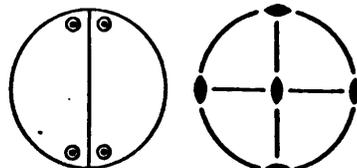
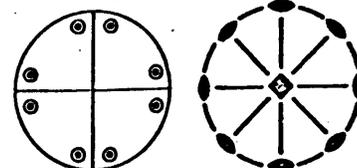
Es, en definitiva, la red recíproca ponderada con las intensidades la que nos indica realmente el sistema. Ahora bien, todos los efectos de difracción son centrosimétricos en ausencia de dispersores anómalos (ley de Eriedel:  $I_{hkl} = I_{-h-k-l}$ ), por lo que de los treinta y dos grupos puntuales por el origen de la red recíproca que pueden presentar los espectros, tan sólo los once centrosimétricos (grupos de Laue) se pueden detectar. La degeneración de información que esto presenta puede ser corregida analizando la distribución de intensidades (se verá más adelante) que siguen leyes diferentes, según haya o no, centro de simetría.

En el caso del presente trabajo la red obtenida por la orientación previa examinada en los apartados

anteriores, sugería una simetría monoclínica. Para confirmarlo se examinaron un conjunto de veinticinco reflexiones distribuidas al azar en el espacio  $(h, k, l)$  y se comparan con sus equivalentes según la simetría monoclínica  $(h \bar{k} l)$ ,  $(\bar{h} k \bar{l})$  y  $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ . La coincidencia de valores llevó inequívocamente a la asignación del grupo de Laue  $2/m$ , es decir: (Figura II.6). Aparece un eje binario a lo largo de  $(0, k0)$  pues  $I(h k l) = I(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ . Aparece un plano de simetría perpendicular al anterior, pues  $I(h k l) = I(h \bar{k} l)$ . Y como consecuencia de la ley de Friedel hay un centro de simetría en el origen con  $I(h k l) = I(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ .

Ahora bien, debido a la degeneración de que hablabamos anteriormente, la existencia del centro no es segura, luego pueden ser posibles todos los subgrupos compatibles con el obtenido  $2/m$ ,  $2$  ó  $m$ . Lo que si resulta ya cierto es que el sistema de red corresponde a una simetría monoclínica, confirmando los resultados de la orientación previa y permitiéndonos pasar a refinar los parámetros de red.

THE 32 THREE-DIMENSIONAL POINT GROUPS

	Triclinic	Monoclinic (1st setting)	Tetragonal
$X$	 1	 2	 4
$\bar{X}$ (even)	—	 $m(-\bar{2})$	 4
$X$ (even) plus centre and $\bar{X}$ (odd)	 1	 $2/m$	 $4/m$
	Monoclinic (2nd setting)	Orthorhombic	
$X2$	 2	 222	 422
$Xm$	 $m$	 $mm2$	 $4mm$
$\bar{X}2$ (even) or $\bar{X}m$ (even)	—	—	 $\bar{4}2m$
$X2$ or $Xm$ plus centre and $\bar{X}m$ (odd)	 $2/m$	 $mmm$	 $4/mmm$

Stereograms of poles of general equivalent directions, and symmetry

Figura II.6

#### 4.- Constantes reticulares.-

Si en lugar de tomar el máximo se usa el "centroide" de intensidad del pico, la determinación de las constantes reticulares puede llegar a alcanzar un 0,2 % de precisión. La determinación del centroide de intensidad, a partir del máximo, se realiza mediante el cálculo de  $\omega_c = \omega_M + \frac{\sum (\omega_i - \omega_M) I_i}{\sum I_i}$  a lo largo del perfil, en pasos de 0,03°. Se usa geometría bisecante de forma que  $\theta = \omega$

La medida se realiza sobre las reflexiones situadas en una o varias líneas reticulares  $n(h,k,l)$  y sus pares de Friedel, despreciando automáticamente aquéllas, que, por ser de baja intensidad, darían poca precisión, y escogiendo los cuatro pares más fuertes y de ángulo más alto.

El principal error proviene de la determinación del cero en la escala  $\omega$ , de forma que, a lo largo de una línea, si  $\sigma^* = 2 \text{sen} \cdot \theta$ :

$$\sigma_{n(hkl)}^* = n \sqrt{\sigma_{(hkl)}^*} = 2 \text{sen} (\omega_n(hkl) - \omega_0)$$

Si se usan varias reflexiones a lo largo de la línea, por mínimos cuadrados, se tiene: con  $\text{sen } \omega_0 \sim \omega_0$  y  $\cos \omega_0 \sim 1$

$$\begin{aligned} \frac{2 \text{sen } \omega_n h}{n} &= \frac{2 \cos \omega_n h}{n} \cdot \omega_0 + \sigma_h^* \\ \left( \begin{array}{c} \sum \left( \frac{2 \cos \omega_h}{n} \right)^2 \\ \sum \left( \frac{2 \cos \omega_h}{n} \right) \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} \omega_0 \\ \sigma_h^* \end{array} \right) &= \left( \begin{array}{c} \sum \frac{2 \text{sen } \omega_h \cdot 2 \cos \omega_h}{n \cdot n} \\ \sum \frac{2 \text{sen } \omega_h}{n} \end{array} \right) = A \left( \begin{array}{c} \omega_0 \\ \sigma_h^* \end{array} \right) \\ \text{y con } Q &\equiv \sum \left[ \left( \frac{2 \text{sen } \omega_h}{n} \right)_{\text{obs}} - \left( \frac{2 \text{sen } \omega_h}{n} \right)_{\text{cal}} \right] \cdot \sigma^2(\omega_0) = \frac{A_{11}^{-1} \cdot Q}{N-2}; \sigma^2(\sigma_h^*) = \\ &= \frac{A_{22}^{-1} \cdot Q}{N-2} \end{aligned}$$

Los mayores valores de  $\sigma_h^*$  y  $W_0$  (en el sentido de mínimos cuadrados), el centroide de cada reflexión y la desviación  $\Delta_n h \equiv z \operatorname{sen}(W_n h - W_0) - n \sigma_h^*$  son los resultados directos del proceso. A partir de ellos se pueden obtener los datos angulares por aplicación del teorema del coseno, por ejemplo:

$$\sigma_{110}^{*2} = \sigma_{100}^{*2} + \sigma_{010}^{*2} - 2\sigma_{100}^* \cdot \sigma_{010}^* \cos \gamma^*$$

A partir de los valores de  $\sigma_h^*$ , se obtienen los de  $d_h = \frac{\lambda}{\sigma_h^*}$  y, a partir de éstos, bien los parámetros, bien se pueden tomar los espaciados o los centroides como entrada para cualquier refinamiento de constantes de celdilla.

En el caso que nos ocupa, los resultados fueron:

$$\begin{aligned} \lambda [M_0 K_2] &= 0.71069 \text{ \AA} \\ a &= 12.490(2) \text{ \AA}; \quad b = 6.024(1) \text{ \AA}; \quad c = 10.740(2) \text{ \AA} \\ \alpha &= \gamma = 90^\circ; \quad \beta = 90.49(1)^\circ \end{aligned}$$

## 5.- Grupo espacial.

La distribución de  $M_x$  de intensidad en la difracción de rayos X por un cristal, está regida por la repetición de los agrupamientos atómicos y esta repetición por la red traslacional. Pero si dentro de la celdilla unidad existen repeticiones traslacionales debidas a elementos de simetría como centraje de redes, ejes helicoidales o planos de deslizamiento, alguno de los máximos de intensidad que eran posibles, desaparecen de forma sistemática al producirse interferencia destructiva entre los conjuntos atómicos relacionados por esos elementos de simetría.

Estas extinciones ayudan a distinguir la posible simetría interna de la estructura, entre las 230 formas posibles de combinarse los 32 grupos puntuales, con las 17 posibles redes de Bravais. Son los 230 grupos cristalográficos espaciales.

En nuestro caso, las extinciones que, de forma sistemática, se han observado, tanto en los estudios por película como por difractómetro, han sido:

Reflexiones (hkl) sólo aparecen si  $h+k=2n$  (par)

„ (h,0,l) sólo aparecen si  $l=2n$  (par)

y para el resto las que se derivan de las dos anteriores, que son las independientes. Esto nos lleva a considerar grupos monoclinicos centrados  $C(h+k=2n)$  y con un plano de deslizamiento  $C$  perpendicular al eje  $b$  y, de traslación  $1/2c$ , ( $h \neq 1, l=2n$ ).

Pero sigue existiendo la ambigüedad de la presencia o no, de un centro de simetría, que, debido a la ley de Friedel, no es directamente detectable. Según esto, los posibles grupos espaciales que se nos ofrecen son:

El  $C_{2/c}$  centrosimétrico y el  $C_c$  no centrosimétrico. En general, el problema de distinguirlos no está determinado y hay que tratar, bien analizando la distribución de intensidades, la presencia del centro de simetría, o bien a través de refinamientos, cuál de las dos posibles estructuras cristalinas describe mejor la estructura molecular.

Volveremos sobre estos aspectos más adelante

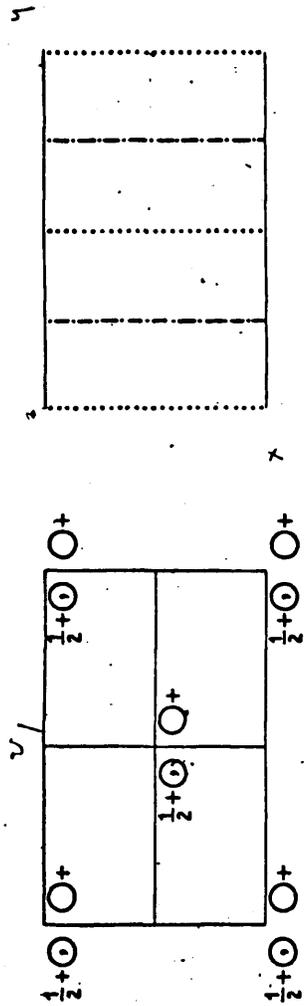
(Figuras II.7 y II.7a).

Monoclinic *m*

*C1c1*

No. 9

*Cc*  
*C<sub>s</sub><sup>4</sup>*



Origin on glide-plane *c*; unique axis *b*

2ND SETTING

Number of positions  
Wyckoff notation,  
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting  
possible reflections

4 *a* 1 *x, y, z*;  $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$

$(0, 0, 0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$

*hkl*:  $h + k = 2n$   
*h0l*:  $l = 2n; (h = 2n)$   
*0k0*:  $(k = 2n)$

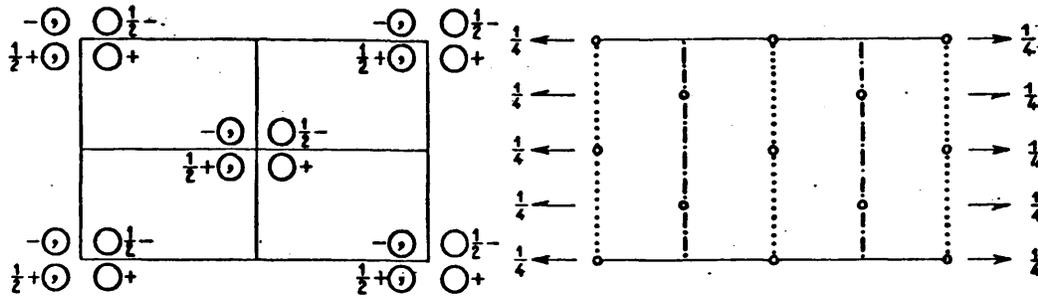
Symmetry of special projections

$(001) c1m; a' = a, b' = b$

$(100) pg1; b' = b/2, c' = c$

$(010) p1; c' = c/2, a' = a/2$

Figure II.7



Origin at  $\bar{1}$  on glide-plane  $c$ ; unique axis  $b$

2ND SETTING

Number of positions,  
Wyckoff notation  
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting  
possible reflections

$(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$

General:

$hkl: h+k=2n$   
 $h0l: l=2n; (h=2n)$   
 $0k0: (k=2n)$

Special: as above, plus  
no extra conditions

8	<i>f</i>	1	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, \frac{1}{2}-z; x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z.$
4	<i>e</i>	2	$0, y, \frac{1}{4}; 0, \bar{y}, \frac{3}{4}.$
4	<i>d</i>	$\bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0.$
4	<i>c</i>	$\bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}.$
4	<i>b</i>	$\bar{1}$	$0, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
4	<i>a</i>	$\bar{1}$	$0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}.$

$hkl: k+l=2n; (l+h=2n)$   
 $hkl: l=2n$

Symmetry of special projections

$(001) cmm; a'=a, b'=b$

$(100) pgm; b'=b/2, c'=c$

$(010) p2; c'=c/2, a'=a/2$

Figura II.7a

## 6.- Contenido de la celdilla.-

Una vez obtenido el tamaño, la forma y la simetría de la celdilla unidad, queda por saber lo que hay. El problema de las fases sería dónde está y cómo.

La densidad del cristal medida por el método picnométrico resulta ser de  $1.90 \text{ g.cm}^{-3}$ . El número de Avogadro nos permite saber cuántas fórmulas  $(\text{SCN})_2\text{Co} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  hay por celdilla.

$$Z = \frac{V \rho}{M \cdot A} = \frac{abc \sin \beta \rho}{M \cdot A}$$

Siendo  $V$  el volumen de la celdilla,  $\rho$  la densidad,  $M$  el peso molecular y  $A$  el número de Avogadro, todo ello pasado a unidades coherentes.

Además,  $Z$  ha de ser natural, si no hay desorden en el cristal, o no hay posiciones especiales de simetría en las que está situada la molécula según está definida en la fórmula.

Por otra parte, se sabe que el número de átomos en la celdilla  $N=V/18$  y, entonces,  $Z= N/$  número de átomos por fórmula (II.19).

De ambas determinaciones obtenemos que  $Z = 4$  y, por tanto, la  $\rho$  calculada resulta de  $1.786 \text{ g.cm}^{-3}$  y el

Número total de electrones en la celdilla unidad  $F(0,0,0)$

es de 452.

Teniendo en cuenta la densidad, la composición centesimal  $P_i$  y los coeficientes másicos de absorción  $(\mu/\rho)$  para cada elemento y una radiación de  $M\alpha$ , el coeficiente de absorción lineal del cristal sería:

$$I_x = I_0 \exp(-\mu x), \quad \mu = \rho \sum_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i P_i, \quad P_i = 25.385 \text{ cm}^{-1}$$

de forma que la intensidad se reduce en el factor  $\exp(-\mu x)$  al atravesar el espesor  $x$  del material.

#### 7.- Resultados.-

A partir del estudio del espectro de difracción y del compuesto de que se trata, los resultados obtenidos hasta ahora se resumen así:

Fórmula:  $(\text{SCN})_2 \text{Co}^{(II)} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Peso molecular: 229.14

Grupo puntual:  $2/m, 2$  ó  $m$

Sistema: Monoclínico

Constantes reticulares:  $a=12.490(2) \text{ \AA}$

$b=6.023(1) \text{ \AA}$

$c=10.740(2) \text{ \AA}$

$\alpha = \gamma = 90^\circ$

$\beta = 90.49(1)^\circ$  (radiación  $\lambda(M\alpha K\alpha) =$

$=0.71069 \text{ \AA}$ )

Grupo espacial:  $C2/c$ , ó  $C_c$

Volumen de la celdilla unidad:  $808.1 \text{ \AA}^3$

Moléculas por celdilla:  $Z=4$

Densidades:  $\rho_{\text{obs.}} = 1.90 \text{ gcm}^{-3}$  (picnómetro)

$\rho_{\text{cal.}} = 1.786 \text{ gcm}^{-3}$

Electrones por celdilla:  $F(000)=452$ .

Coefficientes de absorción lineal:  $M=25.386 \text{ cm}^{-1}$

El estudio preliminar queda así completado para fundamentar el siguiente paso, la toma de datos de intensidad y su reducción a factores de estructura.

c).- INTENSIDADES Y FACTORES DE ESTRUCTURA.

1.- Número de Reflexiones. Parámetros de recogida.

Pensando en términos de la red recíproca, es obvio que si alcanzáramos reflexiones hasta un ángulo de Bragg  $\theta$ , estarán comprendidas en una esfera de radio

$\sigma_{Max}^* = 2 \frac{\text{sen } \theta_{Max}}{\lambda}$ ; como se distribuyen en nudos de una red con celdilla unidad de tamaño  $V^*$ , el número de reflexiones

totales a recoger hasta  $\theta_{Max}$  será,

$$N_{\theta_{Max}} = \frac{4}{3} \pi \sigma_{Max}^*{}^3 : V^* = \frac{4}{3} \pi \left( 2 \frac{\text{sen } \theta_{max}}{\lambda} \right)^3 \cdot V ; \text{ pues } V \cdot V^* = 1$$

No son necesarias todas, pues por la simetría del grupo puntual monoclinido  $(hkl) = (\bar{h}\bar{k}l) = (\bar{h}k\bar{l}) = (h\bar{k}\bar{l})$ ; luego, si no hay problemas apreciables a resolver, el número de reflexiones a recoger es el de independientes.

$N_{\theta_{Max}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{4}{3} \pi \left( \frac{2 \text{sen } \theta_{Max}}{\lambda} \right)^3 \cdot V$  y con  $\theta_{Max} = 30^\circ$  y  $V = 808.1 \text{ \AA}^3$  y  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , entonces  $N_{\theta_{Max}} \sim 2500$ . Pero como la red es tipo C, sólo aparecen la mitad, de forma que cabe esperar alrededor de 1250 reflexiones.

Una vez conocido este número, se puede establecer una estrategia de recogida de datos: Con varias reflexiones se determina la amplitud de recogida, y, según el tiempo a emplear, se puede determinar la velocidad de recogida. También se elige el modo,  $\frac{\theta}{2\theta}$  en este caso, conser

vando la geometría bisecante y el número de barridos para esta reflexión, así como la distribución de tiempos en barrido y fondo. Los límites del ángulo de Bragg  $2\theta$  y  $30^\circ$  - dan los Máximos índices a obtener. El cuadrante independiente de esfera recíproca a explorar se introduce como dato en forma de una matriz que delimita recoger  $l, k > 0; h \geq 0$

Como la red es centrada, las ausencias sistemáticas no se recogen, evitándolas mediante los parámetros de secuencia, que definen una red recíproca arbitraria pero primitiva. 1, 2 ó 3 reflexiones de referencia se indica que se midan cada cierto tiempo y, si se ven discrepancias de una vez a la siguiente, el cristal se reorienta automáticamente de nuevo.

Todos estos parámetros, junto a la matriz de orientación y las características de los detectores y de grabación son los que se necesita introducir para que el difractómetro opere de forma automática en la recogida de datos, evitando lo que de lento y tedioso tenía el hacerlo en película.

La salida impresa, o bien en cinta magnética, consistirá en un número de orden, los tres índices, las intensidades de fondos, la intensidad integrada del pico

y, cada cierto tiempo, la intensidad y posición de reflexiones standard.

## 2.--Primera reducción de datos: Intensidades netas

Una vez obtenidos los datos del difractómetro, el primer objetivo es conseguir los módulos de los factores de estructura observados  $|F_{hkl}|_{obs}$ , a partir de las intensidades  $I_{hkl}$ . Dos reducciones son necesarias a partir de la cinta magnética generada por el difractómetro. La primera consta de cuatro partes:

1ª) Con los datos de fondos, intensidad integrada de picos y las informaciones sobre velocidad, anchura y número de barridos, así como de si ha sido necesaria la introducción de filtro o no, en esta parte se obtiene la intensidad neta  $I_{net\ hkl}$  para cada reflexión, así como la desviación típica estimada, suponiendo una distribución de Poisson, típica para contajes.

$$I_{net} = K \cdot f \cdot [I - z(I_{b1} + I_{b2})], \quad K = \frac{60 \cdot v}{N \cdot \Delta} \quad y \quad z = \frac{t}{t_1 + t_2}$$

dónde  $f$  es el factor de filtro,  $v$  la velocidad,  $N$  el número de barridos,  $\Delta$  la amplitud de barrido y  $t$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  los tiempos en pico y fondos. También se eliminan las extinciones sistemáticas de grupo espacial.

2a) Se trata de dos cosas: Primero clasificar los datos según un criterio de magnitud medido en términos de la  $\sigma(I_{hkl})$ , de forma que se obtenga  $N(\nu)$  = número de reflexiones con  $I_{net} \geq \nu \cdot \sigma(I_{net})$ .

Según estos valores y, de acuerdo con el número de parámetros a aplicar (115 en nuestro caso), se recoge  $\nu$  para clasificar las reflexiones en observadas y no observadas, de forma que haya de 5 a 10 reflexiones por parámetro. En nuestro caso, con  $\nu = 1$  tenemos 1091 observadas y 79 no observadas, de forma que hay unas 9 reflexiones por parámetro. La segunda parte consiste en generar el conjunto de ángulos  $\omega, \chi, \psi$  a partir de la matriz  $\underline{U.B.}$  y de las constantes de celdilla, para la corrección de absorción, si se considera necesaria.

3a) La corrección de absorción realizada por el método poliédrico, requiere una cuidadosa medida del tamaño del cristal, así como de la identificación de los índices de las caras que lo limitan. De no poderse saber estos datos, la corrección resulta carente de significado. Ahora bien, el compuesto que nos ocupa se haya protegido de descomposición por un capilar Lindemann, por lo cual, dicha, medida y posterior corrección, resulta inútil y no se llevó a cabo.

4ª) Por último, y a partir de las intensidades de las reflexiones standard, recogidas estas cada 90 min., se trata de poner todos los datos a la misma escala, mediante el ajuste de una curva polinomial a estas intensidades, de forma que se obtenga la variación de la I con el tiempo:  $I=f(t)$  y la posterior interpolación lineal del conjunto de datos. En esta parte también se pueden realizar tests de comparación de reflexiones equivalentes en el caso de que se hubieren recogido y hubiera duda del grupo puntual del espectro.

### 3.- Segunda reducción de datos: Factores de estructura

En esta segunda reducción las intensidades corregidas, según el anterior apartado, se corrigen a su vez por los factores de Lorentz y polarización, que tienen en cuenta que la radiación disminuye de intensidad al polarizarse en el monocromador y, al producir la reflexión en el cristal, y que éste, como es un mosaico, tarda cierto tiempo en pasar por la posición de Bragg. La raíz cuadrada de la intensidad corregida por estos dos factores nos proporciona las  $|F_{hkl}^{obs}|$  relativas (que no están en escala absoluta) y su  $\sigma(|F_{hkl}|)$ .

Por otra parte, y para su posterior utilización

se hace necesario recoger y dejar disponible cierta información, como es:

-El tensor métrico  $a_i, a_j$  para poder medir distancias y ángulos.

-Las tablas de factores atómicos de dispersión de cada

-tipo de átomo en función de  $s = \frac{\sin \theta}{\lambda}$ , para el posterior cálculo de factores de estructura, según el modelo a obtener:

$$F_{hkl\text{ cal}} = \sum_j^N f_{0j}(s) \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \cdot T_j(s)$$

siendo  $N$  el número de átomos de la celdilla y  $T(s)$  el factor térmico del átomo  $j$ .

-El conjunto de operaciones de simetría Junto al tipo de red en notación matricial de rotaciones y traslaciones.

-Sus coeficientes de dispersión anómala para los átomos

pasados. Tanto estos como los  $f_{0j}(s)$ , fueron tomados de

las tablas internacionales, excepto los  $f_H(s)$  que lo fue

ron de las tablas de Cromer and Weber (II.20) que son

las normalmente utilizadas en la bibliografía.

Al final se tiene una tabla con el conjunto de reflexiones y sus  $|F_{hkl}|_{\text{obs}}$  así como del resto de la información desglosada, según reflexiones y tipo de átomos.

También se obtiene la estimación de los valores límites de rango en el que están las principales características del espectro.

Toda la información queda recogida en forma de una grabación magnética adecuada para todo el proceso de análisis mediante el X-ray System de programas cristalográficos.

#### 4. Factores de estructura normalizados

##### Normalización

Dos últimos cálculos son necesarios:

1º.- Para pasar los  $|F_{hkl}|_{rel.}$  a escala absoluta y dar una estimación del  $T_j(s)$  se considera que,

$$K^2 \cdot |F_{hkl}|_{obs}^2 = \sum f_{0j}^2(s) \cdot T_j^2(s) = \sum f_{0j}^2 \cdot e^{-2B_0 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

en una hipótesis de movimiento térmico homogéneo e isotrópico.

Aplicando logaritmos se obtiene una recta:

$$\ln \frac{\sum f_{0j}^2(s)}{|F_{hkl}|_{obs}^2} = 2 \ln K + 2 B_0 \cdot s^2 \quad , \quad s \equiv \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

de forma que la representación  $y = 2 \ln K + 2 B_0 \cdot X$  se puede estimar  $K$  y  $B_0$  con lo cual se pasan los  $|F_{hkl}|$  relativos a escala absoluta y se tiene un modelo térmi-

co para comenzar. Naturalmente la recta se obtiene por intervalos de S, de forma que se consigan unos 20 puntos.

2ª.- La estimación de la presencia o no de un centro de simetría (estructura céntrica o acéntrica) puede ser determinada, en algunos casos, analizando la distribución de los factores de estructura, pero normalizados por lo que cabría esperar a  $S \approx \frac{S_{exp} \theta}{L}$  y, además teniendo en cuenta las extinciones sistemáticas, de forma que lo que estudia es la distribución de los factores de estructura normalizados tales que

$$|E_{hkl}|^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{E_{hkl} \cdot \sum f_j^2(s) \cdot T_j^2(s)}$$

La estimación en este caso no dió un resultado claro, probablemente debido a la presencia en la estructura, de  $C_0$ , siempre centrosimétrica y que podría enmascarar la posible acentricidad del resto de la estructura. Se hace, pues, necesario resolver y refinar la estructura en los grupos  $C_{2/c}$  y  $C_c$ .

El conjunto de factores normalizados es también útil, pues equivalen a unos factores de estructura agudizados, con lo cual es posible no sólo calcular una función de Patterson normal, si no también, una agudizada lo

que se llama un mapa vectorial, como veremos en el apartado de resolución.

## 5.- Resultados:

Al llegar a este punto y a partir de la salida del difractor se ha conseguido crear un fichero - para ordenador en binario, donde se haya recogida toda la información disponible, y preparada para intentar resolver la estructura.

Esta información contiene, entre otras cosas:

### a) Información general:

- Parámetros directos y recíprocos y tensores métricos
- Rotaciones y traslaciones de simetría.
- Contenido de la celdilla.
- Número total de reflexiones observadas y no observadas.
- Número de parámetros.
- La longitud de onda y la orientación.
- El factor de escala y el factor térmico general  $B_0$ .

### b) Información específica:

- Por reflexión hay: sus índices, su I, su F, su E con sus  $\sigma$ 's .

Su caracterización de observada o no observada, su

sen  $\frac{\theta}{\lambda}$ , los  $f_{0j}(s)$  de cada átomo-para esa reflexión.

## d.- RESOLUCION DE LA ESTRUCTURA

### 1.- El problema de las fases.

El problema de las fases es un problema de construcción de imágenes. Partimos de unos cuantos miles de intensidades o bien módulos de factores de estructura observados  $|F_{hkl}|_{obs}$ . Si nosotros fuéramos capaces de asignar a cada uno su fase relativa  $\varphi_{hkl}$  con relación a los demás, se podrían combinar por síntesis de Fourier para lograr matemáticamente la imagen de la molécula del cristal, como máximos de densidad electrónica de la expresión:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|_{obs} \cdot e^{i\varphi_{hkl}} \cdot \exp[-2\pi i(hx+ky+lz)]$$

Pero del espectro sólo es "sólo probable" sacar el valor de las fases. Es como tener los módulos de miles de complejos y buscar sus argumentos. Decimos "sólo probable" y no imposible, pues, uno de los métodos para resolver el problema consiste en establecer relaciones entre las fases y los módulos de los factores de estructura, relaciones que no son ni ciertas ni falsas, a priori, sino que son probables. Son los mal llamados métodos directos o, bien dicho, probabilísticos, muy útiles cuando todos los átomos que hay en la estructura tienen un poder dispersor parecido. El método proporciona directamente las fases.  $\varphi_{hkl}$ . Un segundo método consiste en minimizar la energía de empaquetamiento de la molécula den-

tro de la celdilla y con las restricciones de simetría del grupo espacial. Este método proporciona posiciones de todos o parte de los átomos y, a partir de estas posiciones, se dan fases de forma que

$$|F_{hkl}|_{obs} e^{i\varphi_{hkl}} = \sum_j^N f_{oj}(s) \cdot T_j(s) \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

si no conocemos las posiciones de todos los átomos se tendrá:

$$|F_{hkl}|_{obs} e^{i\varphi_{hkl}} \sim \sum_j^{N'} f_{oj}(s) \cdot T_j(s) \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

y será tanto más aproximado cuanto más dispersores sean los átomos conocidos.

Dos puntos principales de apoyo tenemos al atacar en general el problema:

- 1ª) El problema, si se llega a resolver, está sobredeterminado, pues siempre hay varios miles de intensidades frente a varios cientos de parámetros (3 coordenadas + 6 factores térmicos por átomo).
- 2ª) La solución tiene que tener sentido químico. Y esto es una guía utilísima en el proceso de resolución en el que constantemente se contrastan las distancias y los ángulos que se van obteniendo.

## 2.- La función de Patterson

Para el sistema monoclinico y tomando como eje de simetría binario el que se obtiene:

$$P(uvw) = \frac{V}{V} \left\{ \sum_0^{\infty} \sum_0^{\infty} \sum_0^{\infty} |F_{hkl}|_{obs}^2 \cos 2\pi(hu + kw) \cos 2\pi kv + \sum_0^{\infty} \sum_0^{\infty} \sum_0^{\infty} |F_{hkl}|_{obs}^2 \cos 2\pi(-hu + kw) \cos 2\pi kv \right\}$$

dónde los coeficientes  $|F_{hkl}|_{obs}$  son valores directamente obtenidos a partir de las medidas de intensidades. Esta función tiene la propiedad de ser el producto de la densidad por si misma en toda la celdilla:

$$P(u,v,w) = \int_V \rho(x,y,z) \cdot \rho[(x,y,z) + (u,v,w)] dV \quad \text{de forma que}$$

obtendremos máximos en un punto  $(u,v,w)$  si hay fuerte densidad electrónica en puntos tales que  $(x_1, y_1, z_1) = (x_2, y_2, z_2) + (u, v, w)$ . Es decir, que se efectúa la equipotencia vectorial en el espacio puntual de densidades electrónicas y, obtenemos el espacio vectorial con la correspondiente superposición: Si en la celdilla unidad había  $N$  átomos, ahora en el Patterson habrá  $N^2$  átomos - distribuidos en tres partes:  $N$  coincidiendo en el origen y las restantes divididas en  $N(N-1)/2$  en dos conjuntos centrosimétricos. Esta superposición hace que:

1º) Sólo se localizan fácilmente los vectores entre átomos con fuerte poder de dispersión (Vectores pesado-pesado).

2º) Se usen funciones de agudizado para resaltar los máximos entre el gran ruido de fondo. Aunque se pueden usar varias funciones, el mejor agudizado parece lograrse usando factores de estructura normalizados  $|F_{axe}|$  suprimiéndose a la vez el fuerte máximo del origen, que podría enmascarar la existencia de pequeños vectores.

A medida que aumenta el número de átomos pesados en la celdilla se dificulta la interpretación de los máximos del Patterson. Pero con uno sólo en la unidad asimétrica, se facilita enormemente la interpretación mediante lo que se llama Secciones Harker.

### 3.- Las secciones Harker.

Cuando en la molécula problema existe un solo átomo cuyo poder dispersor supera el del resto, como sucede en este caso con el Cobalto, el análisis de las secciones Harker del Patterson puede suministrar un modelo de fases para la estructura.

Las secciones Harker son las zonas en la celdilla de la función de Patterson dónde se agrupan especial

$x; y; z$	$x; \bar{y}; z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; \frac{1}{2}z$	$\bar{x}; \bar{y}; z$	$\bar{x}; y; z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; \frac{1}{2}z$
$x; y; z$	$0; 2y; \frac{1}{2}z$	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0$	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; -2y; \frac{1}{2}z$	$2\bar{x}; 2\bar{y}; 2z$	$2\bar{x}; 0; \frac{1}{2}z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; 2z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; \frac{1}{2}z$
$x; \bar{y}; \frac{1}{2}z$	$0; 0; 0$	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; -\frac{1}{2}z$	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; -\frac{1}{2}z; 0$	$2\bar{x}; 0; -\frac{1}{2}z$	$2\bar{x}; 2y; z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; 2z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; \frac{1}{2}z$
$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; z$	$-\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}; 0$	$0; 0; 0$	$0; 0; 0; -y; \frac{1}{2}z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; 2z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; \frac{1}{2}z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; 2z$	$-\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; \frac{1}{2}z$
$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; \frac{1}{2}z$	$-\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}z$	$0; 2y; -\frac{1}{2}z$	$0; 0; 0$	$-\frac{1}{2}x; -\frac{1}{2}y; -\frac{1}{2}z$	$-\frac{1}{2}x; -\frac{1}{2}y; -\frac{1}{2}z$	$-\frac{1}{2}x; -\frac{1}{2}y; 2z$	$-\frac{1}{2}x; -\frac{1}{2}y; -\frac{1}{2}z$
$\bar{x}; \bar{y}; z$	$2x; 0; \frac{1}{2}z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; 2z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; 2z; \frac{1}{2}z$	$0; 0; 0$	$0; 2y; \frac{1}{2}z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; \frac{1}{2}z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; \frac{1}{2}z$
$\bar{x}; y; \frac{1}{2}z$	$2x; 0; -\frac{1}{2}z$	$2x; 2y; z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; -\frac{1}{2}z; \frac{1}{2}z$	$0; 2y; -\frac{1}{2}z$	$0; 0; 0$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; -\frac{1}{2}z$	$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; 0$
$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; z$	$-\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; 2z$	$-\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; \frac{1}{2}z$	$2x; 0; \frac{1}{2}z$	$-\frac{1}{2}x; -\frac{1}{2}y; 0$	$-\frac{1}{2}x; -\frac{1}{2}y; \frac{1}{2}z$	$0; 0; 0$	$0; 2y; \frac{1}{2}z$
$\frac{1}{2}x; \frac{1}{2}y; \frac{1}{2}z$	$-\frac{1}{2}x; -\frac{1}{2}y; -\frac{1}{2}z$	$2x; 0; -\frac{1}{2}z$	$2x; -y; 2z$	$-\frac{1}{2}x; -\frac{1}{2}y; -\frac{1}{2}z$	$-\frac{1}{2}x; -\frac{1}{2}y; 0$	$0; -2y; -\frac{1}{2}z$	$0; 0; 0$

Tabla II.8.- Secciones Harker del grupo  $C_2/C_2$  (enmarcadas están las del  $C_2$ ).

alidad de picos Harker. Pero si nos guiamos por los de más altura, los correspondientes a Co-Co, como el total de átomos de cobalto es fijo, siempre habrá las mismas y el problema sigue existiendo.

Resumiendo, las secciones Harker que podemos encontrar son:

En el  $C_c$ : Puntos Harker:  $(0,0,0)$  y  $\pm (1/2, 1/2, 0)$

Líneas Harker:  $\pm (0, v, 1/2)$ ,  $v = \pm 2y$   
 $\pm (1/2, v, 1/2)$ ,  $v = 1/2 + 2y$

y en  $C_{2/c}$  además Planos Harker:

$\pm (u, 0, w)$ ,  $u = \pm 2x$ ,  $w = 1/2 + 2z$   
 $\pm (u, 1/2, w)$ ,  $u = 1/2 + 2x$ ,  $w = 1/2 + 2z$

Zonas Harker:

$\pm (u, v, w)$ ,  $u = \pm 2x$ ,  $v = \pm 2y$ ,  $w = \pm 2z$   
 $u = 1/2 + 2x$ ,  $v = 1/2 + 2y$ ,  $w = \pm 2z$

#### 4.- Características del mapa de Patterson. Grupo de Patterson.

El grupo de Patterson del compuesto resulta, como era de esperar, dominado por cuatro tipos de máximos:

1) Los del origen y de red centrada en  $(0,0,0)$  y  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,

los de mayor altura.

- 2) Los siguientes en altura que se atribuyen a vectores Co-Co.
- 3) Los siguientes en altura de Co- $\{S, N, O, C\}$ .
- 4) El resto de los vectores en forma poco definida constituyendo un ruido de fondo.

La característica de dispersor del átomo de Co, relativamente fuerte frente a S, N, O o C, pero de no<sup>a</sup> - muy alto número atómico hacen al compuesto ideal para el examen del mapa, pues los máximos de tipo 2 no presentan a su alrededor fuertes satélites de difracción quedando bien localizados, mientras que la de tipo 3 tiene todavía altura suficiente como para ser reconocida.

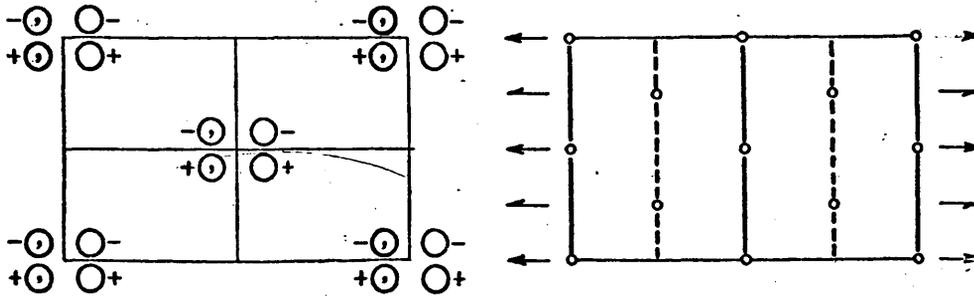
Es de destacar que, tanto sea el grupo espacial el  $C_c$  ó el  $C_{2/c}$ , la simetría que se obtiene en el mapa, al calcular la función  $P(u, v, w)$ , sería la de cualquiera de ellos, suprimiéndole las traslaciones a los elementos de simetría, añadiendo un centro de simetría en el origen y combinando los elementos resultantes entre sí con las traslaciones de la red. Esto, da, para los grupos monoclinicos, sólo dos grupos espaciales finales para Patterson, el  $P_{2/m}$  en grupos primitivos y  $C_{2/m}$  en grupos centrados, como es el caso ver Fig. II.8. Es decir, que la simetría

Monoclinic  $2/m$

$C 1 2/m 1$

No. 12

$C 2/m$   
 $C_{2h}^3$



Origin at centre ( $2/m$ ); unique axis  $b$

2ND SETTING

Number of positions,  
Wyckoff notation,  
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting  
possible reflections

$(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$

General:

$hkl: h+k=2n$

$h0l: (h=2n)$

$0k0: (k=2n)$

Special: as above, plus

8	$j$	1	$x, y, z; x, \bar{y}, z; \bar{x}, y, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}.$
4	$i$	$m$	$x, 0, z; \bar{x}, 0, \bar{z}.$
4	$h$	2	$0, y, \frac{1}{2}; 0, \bar{y}, \frac{1}{2}.$
4	$g$	2	$0, y, 0; 0, \bar{y}, 0.$
4	$f$	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
4	$e$	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$
2	$d$	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
2	$c$	$2/m$	$0, 0, \frac{1}{2}.$
2	$b$	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, 0.$
2	$a$	$2/m$	$0, 0, 0.$

no extra conditions

$hkl: h=2n; (k=2n)$

no extra conditions

Symmetry of special projections

$(001) cmm; a'=a, b'=b$

$(100) pmm; b'=b/2, c'=c$

$(010) p2; c'=c, a'=a/2$

Figura II.8

que hemos de constatar en el mapa calculado es:

$$\begin{array}{l} (u \ v \ w) \quad (\bar{u} \ \bar{v} \ \bar{w}) \quad (u \ \bar{v} \ w) \quad (\bar{u} \ v \ \bar{w}) \\ (\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + v, w) \quad (\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} - v, \bar{w}) \\ (\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - v, w) \quad (\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + v, \bar{w}) \end{array}$$

Luego, si como normalmente se hace, se calcula únicamente la parte asimétrica, los máximos picos que aparezcan, atribuidos a Co-Co, habrá que expandirles en esta simetría para poder obtener todas las posibilidades de asignación de las líneas y secciones Harker, que, prescindiendo del centrado, se reducen a  $(0, v, \frac{1}{2})$  que daría la coordenada y del Co, y  $(u, 0, w)$ , que daría la x y la z.

## 5.- Localización de los vectores Cobalto-Cobalto

Una característica a destacar del mapa que nos ocupa es que, aun eliminado la contribución de todos los átomos a los picos en  $(0,0,0)$  y  $(1/2,1/2,0)$ , todavía quedan máximos comparables a los que aparecen en  $\pm(0,1/2,1/2)$ ,  $\pm(1/2,0,1/2)$ ,  $\pm(1/2,0,1/2)$  y  $\pm(0,1/2,1/2)$  que antes catalogamos como de tipo segundo. Este hecho ya hace pensar en que el Co esté en una posición especial que haga que los vectores Co-Co queden en  $(0,0,0)$  y  $(1/2,1/2,0)$ . Si hacemos la asignación:  $\pm(0,1/2,1/2) = (\pm(0,2y,1/2))$  y  $\pm(1/2,0,1/2) = \pm(1/2,1/2 \pm 2y,1/2)$ , entonces una solución compatible para ambos sería  $y=1/4$  y con  $\pm(1/2,0,1/2) = \pm(2x,0,1/2 \pm 2z)$  y  $\pm(0,1/2,1/2) = \pm(1/2 \pm 2x,1/2,1/2 \pm 2z)$  resulta de forma independiente y compatible  $x=1/4, z=1/2$ .

Así queda como posición para el átomo de Co la  $(1/4,1/4,1/2)$  confirmándose  $(0,0,0)$  y  $(1/2,1/2,0)$  para los vectores  $\pm(1/2 \pm 2x,1/2 \pm 2y,2z)$  y  $\pm(2x,2y,2z)$ , naturalmente módulo cualquier combinación entera de las traslaciones puras. También resultan como soluciones alternativas las equivalentes a la anterior por simetría:  $(1/4,3/4,0)$  /  $(3/4,3/4,1/2)$  y  $(3/4,1/4,0)$  (Figuras II.7 y II.7a) forma que la estructura resulta la misma, pero eligiendo orígenes diferentes para las cuatro alternativas de solu

ción.

Trabajando en el grupo espacial de la máxima simetría entre los dos posibles  $C_{2/c}$  o  $C_c$ , los átomos de cobalto quedan situados en centros de simetría, con lo que tal será la mínima simetría puntual de los ligandos. Esto no descarta la posibilidad de que realmente la estructura sea no-centrosimétrica  $C_c$ , aunque todo parece ir encajado en la  $C_{2/c}$ . Será posteriormente, en el refinamiento, cuando se deje a los Co y el resto de los ligandos rebajar la restricción centrosimétrica y ver si el acuerdo es sustancialmente mejor. Si así fuera la estructura quedaría mejor descrita como acéntrica.

Simplemente con la posición de los Co ya se podría dar un modelo de fases tal que

$$|F_{hkl}|_{obs} e^{i\varphi_{hkl}} \simeq \int e_o(h,k,l) \exp\left[2\pi i\left(h \cdot \frac{1}{4} + k \cdot \frac{1}{4} + l \cdot \frac{1}{2}\right)\right]$$

pero las características de este átomo pesado en cuanto a poder de dispersión, pero no en demasía, así como su posición especial en el mapa nos hicieron intentar el paso descrito a continuación.

## 6.- Localización del entorno del cobalto.

El tercer tipo de Máx. podría dar la situación respecto del Co de los primeros vecinos. Si el Co-Co estuviera sólo en el origen, o en una posición cercana a él, sería difícil por la gran superposición que existiría, pero el haber un pico Co-Co en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ , debido al centrado, nos hizo examinar el entorno de radio  $2,2 \text{ \AA}$  alrededor del Co para intentar localizar los átomos que le coordinan. Entre los picos de esa esfera se escogieron aquellos que estaban a distancias de, aproximadamente  $2 \text{ \AA}$ , de forma que con sus simétricos por el centro en el Co, dieran una coordinación a  $90^\circ$  aproximadamente, y así se encontraron picos en coordenadas fraccionarias:

$(0.55, 0.35, 0.20), (0.65, 0.75, 0.05), (0.45, 0.65, 0.80)$  equivalente a  
 $(0.45, -0.35, -0.20)$  y  $(0.40, 0.25, 0.95)$  equivalente a  $(0.40, 0.25, -0.05)$

De forma que si restamos a estos picos el  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  de Co-Co, quedan:

$(0.05, -0.15, 0.20), (0.10, 0.25, 0.05)$

y las centrosimétricas:

$(-0.05, 0.15, -0.20)$  y  $(-0.10, 0.25, -0.05)$

que serían los vectores Co-ligandos. Si a estos vectores los sumamos a la verdadera posición del Co  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  en

la estructura que, como está en un centro de simetría, bastará con hacerlo con una de ellas, queda:

$$(1/4, 1/4, 1/2) + (0.05, -0.15, 0.20) = (0.30, 0.10, 0.70)$$

$$(1/4, 1/4, 1/2) + (0.10, 0.25, 0.05) = (0.35, 0.50, 0.55)$$

que son posibles posiciones para los ligandos y que, tomados en principio como nitrógenos ambos pueden dar una estimación más realista para las fases.

Hay otro pico (0,65,0,25,0,90) equivalente a (0,65,0,25,0,10) que queda en buena coordinación angular, junto a su centrosimétrico con el Co de  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  y que daría una coordinación octaédrica, pero su distancia queda fuera de la esfera de entorno y se prefiere dejar su confirmación para mas adelante, mediante síntesis de Fourier.

## 7.- Resultados.

Como resumen de la resolución de la estructura, se tienen las posiciones del Co  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  y de ligandos que tomaremos para el cálculo como Na(0.30,0.10,0.70) y (0.36, 0.50,0.55). No son toda la estructura pero se supone que es lo bastante como para dar una estimación de fases lo suficientemente aproximada para que:

$$|F_{hkl}^{\text{obs}}| e^{i\varphi_{hkl}} \sim \sum_1^{N_1} f_{c_0}(s) \exp\left[2\pi i\left(h\frac{1}{4} + k\frac{1}{4} + l\frac{1}{2}\right)\right] +$$

$$+ \sum_1^{N_2} f_N(s) \exp\left[2\pi i(0.30h + 0.10k + 0.70l)\right] +$$

$$+ \sum_1^{N_3} f_N(s) \exp\left[2\pi i(0.36h + 0.50k + 0.55l)\right]$$

y que pueda dar el resto de la imagen molecular al hacer el cálculo de densidad electrónica  $\rho$  con las fases así estimadas, incluyendo en los  $f_0$  la parte térmica, y el factor de escala, encontrados mediante el método de Wilson.

e.- LA ESTRUCTURA COMPLETADA Y REFINADA.

1.- Síntesis de Fourier de la densidad electrónica.

Una vez encontrado el átomo pesado y su entorno, queda por encontrar el resto de la molécula. Para ello se hace la hipótesis de que las fases que proporcionan estos átomos encontrados son aproximadamente las correctas y así se asignan a los factores de estructura:

$$F_{hkl-calc} = |F_{hkl-calc}| e^{i\varphi_{hkl}^*} = \sum_j f_{o_j}(s) e^{[-B_o \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}] \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]}$$

(extendiendo j a todas las posiciones conocidas)

Entonces,  $F_{hkl-calc} = A_{hkl} e^{iB_{hkl}}$  y  $\tan \varphi_{hkl}^* = B_{hkl}/A_{hkl}$

y se supone que

$$F_{hkl-obs} \sim |F_{hkl-obs}| e^{i\varphi_{hkl}^*}$$

De esta forma se puede entrar en el desarrollo triplemente

periódico de la densidad electrónica  $\rho(x, y, z) \sim$

$$\sim \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl-obs}| e^{i\varphi_{hkl}^*} \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

extendiéndose el desarrollo a todos los datos hkl reco-

gidos. También podrían combinarse para obtener lo que se

llama una síntesis de diferencias:

$$\Delta\rho(xyz) = \rho_{obs} - \rho_{calc} \sim \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_{hkl-obs}| - |F_{hkl-calc}|) e^{i\varphi_{hkl}^*} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

Toda la filosofía de estos métodos para comple-

tar la estructura se basa en el hecho de que  $\rho$  es mucho

más sensible a  $\varphi_{hkl}$  que a  $|F_{hkl}|$ , pero que el peso que estos dan, sobre todo el Co, hace que sus fases, las bugnas predominen sobre el resto.  $\Delta\rho$  tiene además, la ventaja de que elimina el error de determinación de senos debido a que las sumatorias no se calculan hasta infinito, sino sólo con los datos obtenidos.

Ambos procesos condujeron, en el caso que nos ocupa, a confirmar las posiciones encontradas antes y dar nuevas posiciones de máximos para posibles átomos: Co(1/4, 1/4, 1/2) y para el resto (0.30, 0.12, 0.66) (0.36, 0.48, 0.53), apareciendo como nuevos (0.34, 0.08, 0.75) (0.39, 0.02, 0.90), (1/2, 0.42, 3/4). Estas posiciones están referidas al pico del Co, es decir, de todos los máximos relacionados por simetría del mapa, aquéllos que corresponden a distancias y ángulos aceptables respecto al cobalto.

Dos cosas hay que mencionar del examen de estos picos: el segundo de los nuevos es un máximo que presenta mayor densidad que el resto, y, además, uno de sus simétricos por grupo espacial coincide con uno de los picos del Patterson, que daban buena distancia de coordinación, completando un octaedro alrededor del Co. Parece, pues, lógico asignarle a este pico el átomo de S. El último pi

co nuevo mencionado está sobre un eje de simetría binario, el que está en  $(1/2, y, 3/4)$ , es pues, una posición especial, con simetría puntual 2, que constreñirá su multiplicidad a  $1/2$  y sus factores térmicos anisotrópicos a seguir una simetría  $2/m$ .

## 2.- Factores de acuerdo.

Tanto los mapas de Patterson, como los de densidades electrónicas dan más picos que los que se escogen, y la asignación de picos a átomos y el proceso de resolución todo, puede hacerse de manera errónea. Hay, pues, que tener una guía para comprobar que estamos en camino verdadero. Esta guía podría fundarse en los siguientes puntos que no se dan ni en orden de importancia ni en orden dentro del proceso:

- Los factores de acuerdo  $R_w$  y  $R$  según se ponderen las reflexiones o no, y que dan una estimación del desacuerdo que se tiene, entre el espectro observado y calculado.

Se definen como:

$$\Delta \equiv (|F_{hke}|_{obs} - |F_{hke}|_{calc}), R = \frac{\sum_{hke} |\Delta_{hke}|}{\sum_{hke} |F_{hke}|_{obs}}, R_w^2 = \frac{\sum_{hke} \cdot W_{hke} \cdot |\Delta_{hke}|^2}{\sum_{hke} \cdot W_{hke} \cdot |F_{hke}|_{obs}^2}$$

y para nuestro caso concreto el  $R$  era de 0.30 al acabar

la resolución y de .20 al completar la estructura.

- Las distancias y los ángulos de enlace entre los máximos encontrados, así como las distancias intermoleculares, que no indiquen choques de empaquetamiento, son otra guía fundamental en el proceso de resolución. Los valores usados en el presente trabajo han sido tomados de Pauling 2. (II.21) ) y son:

Radios covalentes en  $\text{Å}$ : C=1.32, N=0.70, O=0.66, S=1.04

Radios de Van der Waals en  $\text{Å}$ : Co=2.12, N=1.50; O=1.40, S=1.85.

- La altura del máximo encontrado, también es guía de selección, despreciándose aquellos picos que con alturas pequeñas pueden considerarse como ruido de fondo. Se deben mencionar también los efectos de difracción que producen los átomos con alto número atómico así como los sometidos a fuerte anisotropía térmica.

- La síntesis de diferencias  $\Delta\rho$  antes mencionada permite, no sólo encontrar nuevos máximos, sino también comprobar si los que se han introducido están en posición correcta, han sido bien asignados y su anisotropía bien estimada. La no existencia de máximos que no tengan explicación es la mayor prueba del ajuste de la estructura

medida en espacio directo.

- Tanto los valores de los estimadores R de las diferencias  $w\Delta^2$  ó  $\Delta$  conviene examinarlas en función de  $(|F|_{obs}) \frac{\sin \theta}{\lambda}$ , h, k, l y aún individualmente para constatar que en la gran masa de datos no se ha introducido ningún error accidental.

- Por último, se debe mencionar el examen de los factores térmicos, que no sean ni muy bajos ni muy altos, lo que carecería de significación y sería síntoma de error. También permitirán distinguir unos átomos de otros, como veremos en el refinamiento.

### 3.- El método de mínimos cuadrados.

Las posiciones de los átomos, su asignación como carbonos, nitrógenos ó azufres, el modelo homogéneo e isotrópico de vibración, así como el factor de escala del espectro observado, tienen unos valores tan solo aproximados. Para ajustarlos, así como para dar un esquema de la precisión alcanzada se usa el método de mínimos cuadrados.

A partir de valores aproximados de los parámetros ( $x_{i0}$ ) coordenados y factor térmico se minimiza la función  $S = \sum w \Delta^2$ , extendida a todos los datos.

Ahora bien,  $\Delta_{ikl}^2$  es una función no lineal de los parámetros y para la minimización es preciso linealizarla en un entorno del punto multidimensional de partida ( $x_{i0}$ ):

$$S \sim \sum_i w_i \left[ \Delta_{i0} + \sum_r \left( \frac{\partial \Delta_i}{\partial x_r} \right)_{x_{r0}} (x_r - x_{r0}) \right]^2$$

que es la función

que se minimiza. La condición de mínimo surge de  $\left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon_r} \right) = 0$ , con  $\varepsilon_r = (x_r - x_{r0})$  de forma que se obtiene un sistema de tantas ecuaciones como incógnitas, igual al número de parámetros  $\varepsilon_r$ . Una vez resuelto se despejan los nuevos parámetros como  $x_r = x_{r0} + \varepsilon_r$ .

La linealización realizada hace que el método sólo sea válido si el entorno de trabajo está lo suficientemente próximo al verdadero mínimo y, además, que sea necesario iterar el proceso varias veces para obtener la convergencia adecuada.

El proceso da una estimación del error cometido en el cálculo de cada parámetro,  $\sigma(x_r)$ , y con ello nos da un indicador del grado de convergencia alcanzada para cada parámetro mediante  $\frac{\varepsilon_r}{\sigma(x_r)}$  de forma que, si es, en media, del orden de una a cinco décimas, el proceso no da para más iteraciones.

El método es largo de cálculo y necesita gran capacidad de almacenamiento, creciendo estos valores con

el número de parámetros y el número de reflexiones, además, de 5 a 10 de estas por variable a refinar son necesarias como mínimo, para lograr la convergencia. Esto hace necesario el uso de un ordenador potente o formas alternativas de iteración, como puede ser el uso de matrices diagonales en la resolución del sistema, despreciando las covarianzas. Si se desprecian todas, tenemos matriz diagonal. Si parte, tenemos matriz de bloques, donde se suele incluir en cada bloque, bien cada átomo, bien grupos de átomos, para evitar prescindir en lo posible de las covarianzas altas. Estas podrían ser indicativo de alguna relación de simetría entre los parámetros involucrados y sirve a veces para detectar cambios en la asignación del grupo espacial. Naturalmente, en estos casos de bloques, la iteración es menos potente y se necesitan más ciclos y, además, las desviaciones típicas estimadas son más altas.

Por último, el valor del R y de los cambios calculados dentro del rango normal van indicando la convergencia del proceso.

#### 4.- Características de la interacción de mínimos cuadrados.

Manteniendo el criterio de terminar el proceso si  $\frac{\epsilon_r}{\sigma(x_r)} \leq 0.5$  el proceso de refinamiento se llevó a cabo en varias etapas con matriz completa:

- 1) Se refina el factor de escala, las coordenadas de todos los átomos no-hidrogenos (excepto las del Co y las dos fijas del máximo en el eje binario) y el factor térmico homogéneo e isotrópico. En total 15 parámetros con 73 reflexiones observadas por parámetro. Todos son tratados como carbonos.
- 2) Se sustituye el modelo térmico por uno isotrópico e individual para cada máximo:  $\exp(-2\pi^2 u_i / d_{hkl}^2)$ . En total, 20 parámetros con 55 reflexiones por parámetro. Al ser tratados todos como carbonos, los factores térmicos individuales reaccionan, tratando de compensar el defecto de carga sobre todo para el S. Esto nos permite asignar ya perfectamente el tipo de átomo a cada máximo: el cobalto se encuentra coordinado a dos oxígenos centrosimétricos de agua, a dos cadenas cianuro, también centrosimétricas por sus nitrógenos terminales y a otras dos por sus azufres terminales, relacionadas con las primeras por simetría de grupo espacial. En estas nuevas asigna-

33  
ciones se vuelve a iterar el proceso.

3) Se usa finalmente un modelo anisotrópico para cada átomo, del tipo  $\exp(-2\pi^2 \sum_i^3 U_{ij} a_i^* \cdot a_j^* \cdot h_i \cdot h_j)$ . Esto da lugar a 42 parámetros variables con unas 26 reflexiones por parámetro.

Se debe notar que la posición del Co y la del máximo asignado como segunda molécula de agua (1/2, y, 3/4) no se han refinado, excepto la y variable por ser funciones perfectamente determinadas. Por otra parte, para este oxígeno del agua, la simetría puntual 2 de su posición y el centro de simetría de todo elipsoide dan una simetría total 2/m que hace que  $U_{12}=U_{23}=0$  fijos y no se refinan tampoco para éste átomo.

4) Finalmente, se disminuyó la simetría desde el grupo  $C_{2/c}$  al no centrosimétrico  $C_c$ . Los parámetros que había fijos quedan variables y se añaden, además, los correspondientes a los átomos centrosimétricos de los anteriores - hasta un total de 11 átomos: el Co, dos grupos CNS, dos aguas de coordinación y otras dos aguas al parecer de cristalización. El proceso no dió resultado, pues todos los indicadores, como el acuerdo, distancias, factores térmicos y desviaciones típicas subieron, lo cual nos ha-

ce aceptar completamente la descripción de la estructura en un modelo céntrico.

### 5.- Esquemas de pesado.

Teóricamente, el peso de cada observación vendría dado por  $W_{hkl} = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_{hkl}^2}$  siendo  $\sigma_{hkl}^2$  la varianza estimada para  $|\Delta|_{hkl}$  y  $\sigma_1^2$  la varianza de una observación de peso unidad. Ahora bien, la distribución de las  $|\Delta|_{hkl}$  es desconocida realmente, pues si bien se puede hacer una estimación a partir de la estadística de contaje de las intensidades, usualmente hay otros factores que la hacen poco realista para todos los procesos descritos.

Experimentalmente se ha observado que  $W_{hkl}$  y por tanto  $\sigma_{hkl}^2$  depende fundamentalmente de  $|F_{hkl}|_{obs}$  y de  $\sin \theta/k$ . De forma que, para la estimación de  $W_{hkl}$  se realiza lo siguiente:

- Se hace la hipótesis de que en un R bajo (menor del 10%) las  $|\Delta|_{hkl} \sim \sigma_{hkl}$  y se basa el cálculo en la idea de aleatorizar los datos de forma que  $\langle W_{hkl} \Delta_{hkl}^2 \rangle \sim 1$  (entre  $\frac{2}{3}$  y  $\frac{4}{3}$ )
- Se analiza  $|\Delta|$  frente a  $|F|_{obs}$  y se obtiene una función de pesado

$$W_1 = 1/|\Delta|^2 = 1/f_1^2 (|F_0|)$$

- Se analiza  $W_1 \Delta^2$  frente a  $\text{sen}\theta/\lambda$  y se obtiene una segunda función de peso, corrección a la anterior:

$W_1 \Delta^2 = f_2\left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right)$ ,  $W_2 = 1/f_2\left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right)$  de forma que

$$\frac{1}{f_1^2(|F_0|)} \cdot \frac{1}{f_2\left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right)} \cdot \Delta^2 \sim 1. \text{ Con ello } W_{hkl} = W_1 \cdot W_2 \text{ y } \sigma_{hkl}^2 = 1/W_1 \cdot W_2$$

En nuestro caso, el esquema obtenido es:

$$W_{hkl} = 0.3336 / (0.4042 + 0.0128 |F_0|^2); \text{ si } |F_0| < 3.67$$

$$W_{hkl} = 0.3336 / (-0.3919 + 0.0346 |F_0|^2); \text{ si } |F_0| \geq 3.67$$

no observándose ninguna dependencia en  $\text{sen}\theta/\lambda$ .

Solamente si se han estimado exactamente las

$W_{hkl}$ , es decir, si  $W\Delta^2 \sim \text{cte}$ , serán significativas

las estimaciones de mínimos cuadrados para los errores

de los parámetros que vendrán dadas por:

$$\sigma^2(x_i) = \frac{\sigma_i}{\sum W_i q_i^2}, \quad \sigma_i^2 = \frac{\sum W_i \Delta_i^2}{m-n}; \quad q_i = \frac{\sigma |F_c|}{\sigma x_i}$$

para  $m$  observaciones y  $n$  parámetros.

## 6.- Resultados.

Al llegar a este punto, la estructura está completamente resuelta y refinada a falta de los átomos de hidrógeno. Más específicamente están determinados:

- El factor de escala entre los espectros observados y calculados.

- Las coordenadas de todos los átomos no hidrógenos.

- El modelo térmico anisotrópico individual para cada átomo de forma que cada átomo está descrito mediante un elipsoide, dando sus nueve parámetros que estiman la amplitud y la orientación del elipsoide centrado en el átomo.
- Una estimación de los errores de cada uno de estos parámetros descritos.
- Dos estimaciones  $R$  y  $R_w$ , del acuerdo alcanzado entre dos espectros  $R=0.04$  y  $R_w=0.05$ .
- Un esquema de precisión del espectro observado  $\sigma_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{w_{hkl}}}$  y el correspondiente de ponderación.

Nos falta obtener los átomos de hidrógeno refinarlos y ver las modificaciones que, por otra parte, no podrán ser muy grandes debido a que sólo tienen 3 hidrógenos independientes en el modelo céntrico, lo cual es poca densidad electrónica como para influir en el espacio directo o recíproco ya descritos.

## f.- LA ESTRUCTURA ACABADA: ATOMOS DE HIDROGENO.

### 1.- Características de los átomos de Hidrógeno.

Lo que nos resta de conocer en la estructura son los parámetros de los átomos de hidrógeno que, aunque no es nuestro caso, pueden representar una parte importante de la estructura.

Pero estos átomos presentan una dificultad seria al análisis de rayos X y es su pobreza electrónica: tan sólo un electrón y, además, formando un enlace con el átomo al que están unidos. Esto hace que, como la nube electrónica dispersora de los rayos X es pobre y no está concentrada, sean poco visibles, es decir, que aparezcan como máximos difusos en los mapas de densidad electrónica, y más si, como en nuestro caso, hay un elemento, el Co, que dispersa predominantemente y pueda dar lugar a mapas con fondos "luminosos" que podrían enmascarar los pequeños hidrógenos por falta de "contraste".

De forma cuantitativa, si se compara la contribución de los hidrógenos frente a los otros átomos, al factor de estructura, se ve que su factor atómico de dispersión prácticamente desaparece para  $\sin \theta/\lambda > 0.4$  es decir, para  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$  las únicas reflexiones

útiles son las de  $\theta < 17^\circ$ , a pesar de que, tanto con Cu como con H ( $1.542\text{\AA}$ ,  $0,711\text{\AA}$ ) en sus límites posibilita una resolución más que adecuada para separar los átomos de H de sus enlazantes. Se requiere, pues, cierto cuidado que podría concretarse en:

- Antes de intentar localizarlos, las posiciones y los parámetros térmicos de los no hidrógenos, han debido ser bien refinados.
- Los datos deben tener cierto grado de calidad en cuanto a su obtención se refiere. Conviene, pues, despreciar las dudasos.
- Las reflexiones de  $\sin \theta/\lambda < 0.4$  deben ser utilizadas preferentemente.
- Con todo el movimiento térmico influye bastante de forma que para B en el rango de 6 a 10, cabe esperar valores de la densidad de pico para los hidrógenos del orden de  $0,3$  a  $0,4 \text{e} \text{\AA}^{-3}$ , si B baja se puede llegar incluso a valores de  $0,8 \text{e} \text{\AA}^{-3}$ , a temperatura ambiente y mayores a baja temperatura. En casos extremos de altos valores térmicos la densidad de hidrógeno aparece como un teroide apenas distinguible (Figura II.9).

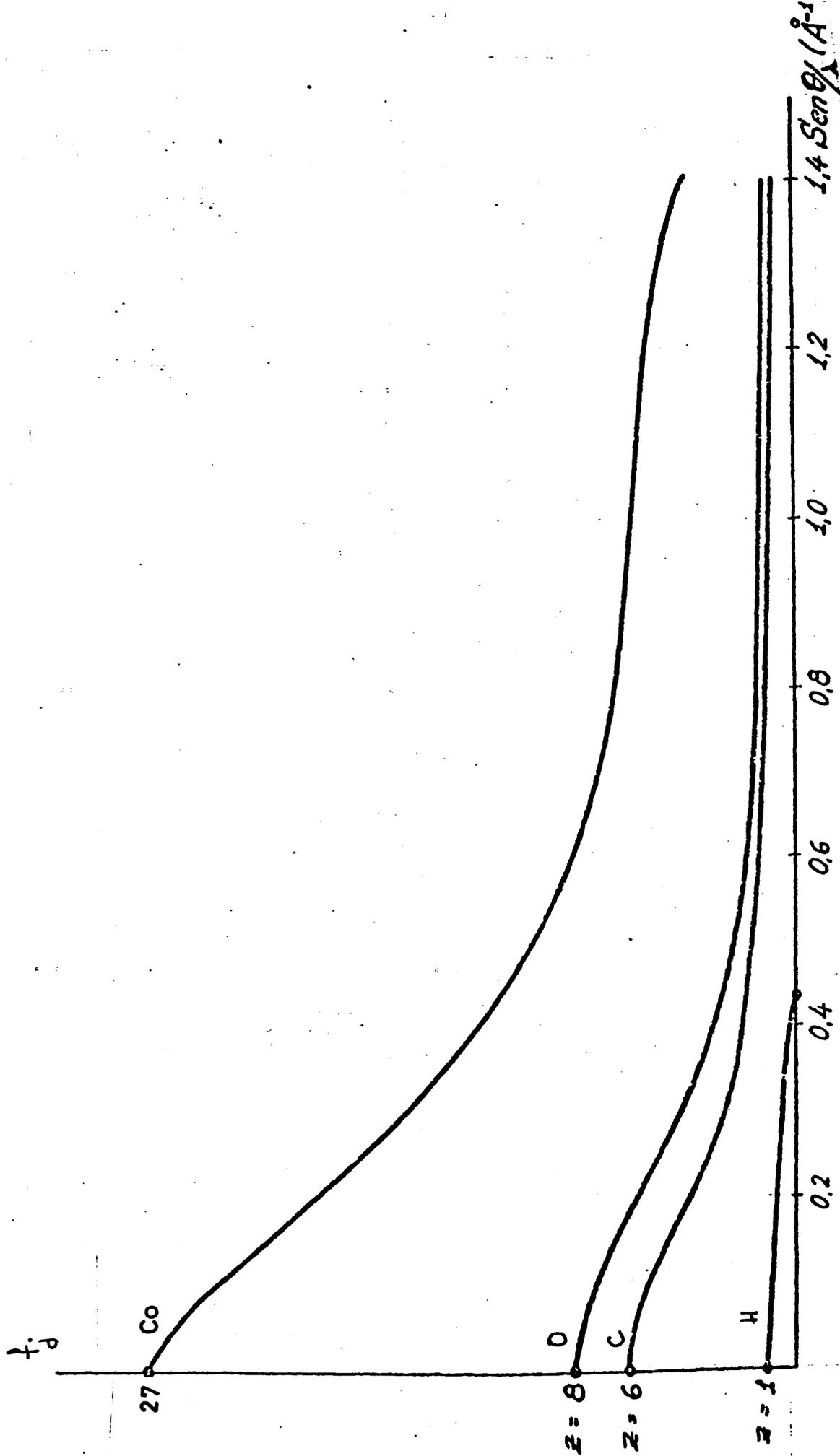


Figura II.9.- Factores atómicos de dispersión de los elementos componentes.

## 2.- Síntesis de diferencias y localización geométrica.

Dos métodos complementarios se usan con éxito en la localización de hidrógeno.

1º) La síntesis de diferencias, de la que ya hemos hablado, proporciona un método para localizarlos, sustrayendo a la densidad total la de los átomos ya refinados de la estructura.

2º) La colocación geométrica de los mismos, es decir, suponer la geometría de los enlaces y calcular la posición de los átomos. Claro es que en el caso de metales y moléculas de agua, la colocación geométrica está indeterminada y habría que probar diferentes posibilidades.

Ambos métodos se usan a la vez de forma que de los pequeños máximos que se obtienen de la síntesis de diferencias, se seleccionan aquellas más próximas a los valores calculados. Las posibilidades de puentes intermoleculares de hidrógenos facilita la colocación geométrica.

En nuestro caso se realizó un cálculo de síntesis de diferencias alrededor de los dos máximos asignados como oxígenos de agua, en  $(.3740, .4787, .5269)$  y  $(1/2, .4304, 3/4)$ . La síntesis se calculó con reflexiones obser

vadas de fases buenas, es decir, de

$$|F_{\text{calc}}|_{\text{obs}} \geq 8.5 (|F_{\text{calc}}|_{\text{obs}}) \quad \text{y} \quad \sin \theta / \lambda \leq 0.4$$

Por otra parte, se notaban contactos del primer oxígeno con el 2º y con un S, y del 2º con otros dos S que podrían ser puentes de hidrógeno y por lo tanto posibilitaban la colocación geométrica.

Ambos cálculos coincidieron, ya que los primeros máximos que se obtuvieron en la síntesis de diferencias coincidieron con los cálculos. Las posiciones fueron:

Para el oxígeno de la 1ª agua, (0.38, 0.61, 0.50) (0.40, 0.48, 0.60) y para el segundo oxígeno solo (0.45, 0.34, 0.79) ya que el otro hidrógeno es el relacionado con éste por el eje binario en el que está situada este agua.

### 3.- Refinamiento y síntesis de precisión final.

Estas posiciones fueron introducidas en un refinamiento por mínimos cuadrados. Primero refinando los átomos no hidrógenos y manteniendo los hidrógenos fijos, pues cabe la posibilidad de que aunque estén bien situados, los datos no admitan refinar los hidrógenos. Luego se refinan las posiciones de los hidrógenos y, finalmente, se permitió variar a los parámetros térmicos de los

hidrógenos juntamente con todo lo anterior.

Los factores térmicos que inicialmente se asignaron a los hidrógenos fueron los isotrópicos equivalentes al del oxígeno a que estaban unidos:

$$B_{iso} = \frac{8\pi^2}{3} [u_{11} a^2 a^{*2} + u_{22} b^2 b^{*2} + u_{33} c^2 c^{*2} + 2u_{13} a a^* c c^* \cos \beta]$$

Durante el refinamiento se vigilaba que los factores térmicos no se dispararan ni se hiciesen nulos, así como que la geometría se mantuviera en límites aceptables, lo cual nos daba indicación de que los datos eran lo suficientemente buenos para este estudio.

También se comprobó que el esquema de pesos elegidos se mantenía adecuado, pues los valores  $w\Delta^2$  se mantenían constantes.

Una vez acabada la iteración de los refinamientos, se realizó una última síntesis de diferencias, síntesis de precisión final, con todas las reflexiones y todos los átomos, ya refinados comprobándose que no habrá ningún pico significativo, es decir, quedó comprobado en espacio directo que la estructura era correcta y estaba completamente resuelta.

Los valores finales de R y  $R_w$  fueron del 3 y 4% respectivamente y el "ruido" de fondo en la síntesis

de precisión era a lo sumo  $\pm 0.4e\text{\AA}^{2-3}$ .

#### 4.- Resultados

En este punto la estructura está acabada. Se han obtenido los valores finales para el factor de escala, las posiciones de la parte asimétrica de la molécula y sus factores térmicos, así como las estimaciones de sus desviaciones típicas derivadas de mínimos cuadrados (Tabla II.9). El esquema de pesado y, por tanto, el de precisión para los factores de estructura queda fijado como indicamos antes.

La precisión final en espacio recíproco es del orden del 96% y en espacio directo sólo queda ruido de fondo de menos del medio electrón por  $\text{\AA}^3$ , como máximo.

En la Tabla II.10 tenemos las principales distancias y ángulos de enlace con indicación de la simetría que relaciona los átomos.

En la Tabla II.11 tenemos algunos contactos intermoleculares y la geometría de las fuentes de hidrógeno. El empaquetamiento de la molécula puede verse en la (Figura II.10) donde los números romanos indican el código de simetría mencionado en la tabla anterior.

	x	y	z	U <sub>11</sub> or U	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Co	2500	2500	5000	284 (2)	240 (2)	159 (2)	-50 (1)	-54 (1)	34 (1)
N	2908 (2)	1190 (3)	6715 (2)	410 (9)	321 (9)	206 (8)	21 (7)	-47 (7)	45 (6)
C	3306 (2)	770 (3)	7666 (2)	306 (8)	239 (8)	202 (8)	2 (6)	-20 (6)	20 (6)
S	3893 (0)	178 (1)	9021 (0)	347 (3)	312 (3)	218 (2)	-27 (2)	-100 (2)	56 (2)
O(W1)	3740 (1)	4787 (3)	5269 (2)	379 (8)	323 (8)	386 (8)	-115 (6)	-113 (6)	51 (6)
O(W2)	5000	-4304 (5)	7500	526 (14)	423 (13)	435 (14)	0	10 (11)	0
H(1)	3728 (33)	6050 (81)	5015 (40)	413 (108)					
H(2)	4116 (34)	4827 (70)	5965 (44)	351 (107)					
H(3)	4550 (48)	-3384 (105)	7836 (62)	785 (194)					

Tabla II.9. Parámetros posicionales ( $\times 10^4$ ) y parámetros térmicos ( $\times 10^4$ ), dados según la expresión  $\exp(-2\pi \sum U_{ij} a_i a_j h_i h_j)$  para los átomos pesados, y según la expresión  $(-2\pi^2 \sum U_{hkl}^2) / d_{hkl}^2$  para los átomos de hidrógeno.

	Distance		Angle
Co—N	2.064 (2)	N—Co—O(W1)	87.23 (7)
Co—O(W1)	2.091 (2)	N—Co—S <sup>xiv</sup>	87.84 (5)
Co—S <sup>xiv</sup>	2.601 (1)	O(W1)—Co—S <sup>xiv</sup>	88.11 (5)
Co—H(1)	2.63 (5)	O(W1)—Co—H(1)	15 (1)
Co—H(2)	2.66 (4)	O(W1)—Co—H(2)	16 (1)
N—C	1.160 (3)	Co—N—C	165.9 (2)
N—O(W1)	2.866 (2)		
N—O(W1) <sup>x</sup>	3.008 (2)		
N—S <sup>xiv</sup>	3.259 (2)		
N—S <sup>xviii</sup>	3.381 (2)		
C—S	1.664 (2)	N—C—S	179.2 (2)
		Co—S <sup>xiv</sup> —C <sup>xiv</sup>	101.24 (7)
O(W1)—H(1)	0.81 (5)	H(1)—O(W1)—H(2)	106 (4)
O(W1)—H(2)	0.88 (5)	H(2)—O(W1)—Co	122 (3)
O(W1)—S <sup>xiv</sup>	3.283 (2)	H(1)—O(W1)—Co	124 (3)
O(W1)—S <sup>xviii</sup>	3.391 (2)		
O(W2)—H(3)	0.87 (6)	H(3)—O(W2)—H(3) <sup>xvi</sup>	101 (6)
Symmetry code			
x	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}-y$	$1-z$
xiv	$x$	$-y$	$z-\frac{1}{2}$
xvi	$1-x$	$y$	$\frac{1}{2}-z$
xviii	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$

Tabla II.10. Distancias interatómicas (Å) y ángulos (°), con las desviaciones standard entre paréntesis.

Valores estimados tomados para los radios covalentes y de van der Waals, y distancias menores de  $4 \frac{2}{3} \text{ \AA}$  desde el átomo de cobalto a todos los átomos vecinos, con las desviaciones standard entre paréntesis.

Covalent radii (Å)		van der Waals radii (Å)	
Co	1.32	Co	2.12
N	0.70	N	1.50
O	0.66	O	1.40
S	1.04	S	1.85

Distance (Å)		Distance (Å)	
Co-N	2.064 (2)	Co-C	3.201 (2)
O(W1)	2.091 (2)	N <sup>s</sup>	2.064 (2)
C <sup>s</sup>	3.201 (2)	O(W1) <sup>s</sup>	2.091 (2)
C <sup>iv</sup>	3.350 (2)	S <sup>iv</sup>	2.601 (1)
C <sup>viii</sup>	3.350 (2)	S <sup>viii</sup>	2.601 (1)

Enlaces de hidrógeno ( ) y distancias de contacto cortas X - H ... Y. Las distancias en  $\frac{2}{3} \text{ \AA}$ , y los ángulos en grados, vienen dadas con las desviaciones standard entre paréntesis.

X	H	Y	Distances		Angles	
			X...Y	H...Y	X-H...Y	H-X...Y
O(W1)	H(1)	S <sup>viii</sup>	3.322 (2)	2.52 (5)	172 (4)	6 (3)
O(W1)	H(2)	N	2.866 (2)	2.78 (4)	86 (3)	76 (3)
O(W1)	H(2)	O(W1) <sup>vi</sup>	3.215 (2)	3.01 (4)	96 (3)	69 (3)
O(W1)	H(2)	O(W2) <sup>iv</sup>	2.908 (2)	2.05 (5)	167 (4)	9 (3)
O(W2)	H(3)	S <sup>s</sup>	3.451 (2)	2.63 (6)	158 (5)	17 (4)
O(W2)		O(W1) <sup>viii</sup>	3.389 (2)	2.93 (7)	114 (5)	32 (4)

Symmetry code			
i	x	1+y	z
vi	1-x	1-y	1-z
xii	x	1-y	z- $\frac{1}{2}$
xiii	x	-y	$\frac{1}{2}+z$

Tabla II.11

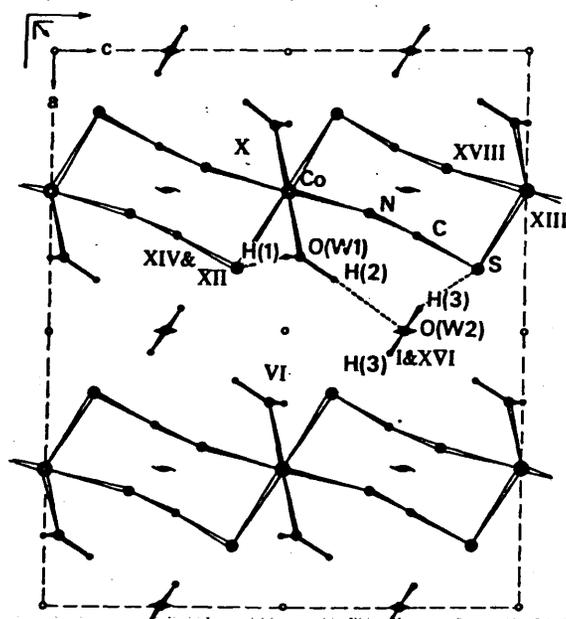


Figura II.10. Estructura del tiocianato de cobalto trihidratado vista según el eje b.

Por último, es de mencionar que los cálculos fueron hechos con la ayuda del "X-Ray 70 System" (II.22) de programas cristalográficos en calculador UNIVAC 1108 del Centro de Proceso de Datos del Ministerio de Educación y Ciencia. Los factores atómicos de dispersión fueron tomados de Gromer & Waber ( II.20) (1965) mientras que para los hidrógenos lo fueron de las tablas internacionales para Cristalografía (1962) ( II.23 ).

Una lista de los factores de estructura se ha depositado en la British Library Lending Division, como Publicación Suplementaria Nº SUP 31464 (6pp).

## 9.- DESCRIPCION Y DISCUSION DE LA ESTRUCTURA

### 1.- El entorno del cobalto.

El átomo de Co está rodeado por seis átomos relacionados centrisimétricamente: dos N, dos S y dos O de moléculas de agua. Así podemos establecer un entorno de coordinación octaédrica con todas las distancias interatómicas mayores que la suma de radios covalentes estimados por Pauling ( II. 21 ). (Tabla II.11 ). Las diferencias son significativas en términos de las desviaciones típicas estimadas de mínimos cuadrados y medidas mediante  $t = |d_{obs} - d_t| / \sigma (d_{obs})$  . La menor diferencia corresponde a Co-N, luego a Co-O (1) y la mayor a Co-S<sup>XIV</sup> (los números romanos indican la operación de simetría según Tabla II.11 . Los tres ángulos diedros definidos por los planos: Co-N-Ow(1), Co-Ow(1)-S<sup>XIV</sup>, Co-N-S<sup>XIV</sup> son, respectivamente de 88.0°, 87.3° y 88.2°, indicando una pequeña distorsión frente al octaedro perfecto, lo cual puede corroborarse mediante cálculo de ángulos de torsión, considerando el octaedro perfecto como un anillo de seis miembros con conformación de silla ( II.24 ) Si consideramos el anillo de ángulo de torsión Ow(1)- $\varphi_0$ -N- $\varphi_1$ -S<sup>XIV</sup>... etc., los ángulos de torsión pueden describirse como:

$$\varphi_j = (-109.35) \cos 180j + (10.43) \cos (189.36 + 60j)$$

frente a  $(-109.47) \cos 180^\circ j$  que sería el octaedro perfecto. Se describe así que el octaedro posee una simetría aproximada  $2/m$  geométrica, con el  $m$  por los azufres que respondería a  $\varphi_j = (-109.35) \cos(180^\circ j) + (10.43) \cos(180^\circ + 60^\circ j)$ .

Por otra parte, las distancias interatómicas son mucho más cortas que los contactos esperados de Van der Waals (Tabla II.11), Parece, pues, lógico suponer que no hay mucho carácter covalente en las interacciones del Co, sino, más bien de tipo iónico, como el encontrado para otros cationes (II.25). Así el Co se une los finales N del grupo NCS en una forma radial:  $\text{Co-N-C} = 165.9^\circ$  (II. 18), que está dentro del rango  $[150^\circ, 180^\circ]$  que se encuentra en la literatura; desviaciones de la perfecta linealidad ( $180^\circ$ ) han sido descritas como debidas a efectos estéricos (II. 26). El átomo de Co también coordina con otro grupo NCS através del átomo de S de moléculas cercanas, de forma más débil y no radial con un ángulo  $\text{Co-S}^{\text{XIV}}-\text{C}^{\text{XIV}} = 101.2^\circ$  (II. 27). Es, pues, de hacer notar la coordinación octaédrica principalmente iónica del Co(II).

## 2.- El grupo NCS

Muchas son las estructuras resueltas que contienen el grupo tiocianato y mucho es el interés que ha

atraído.

El grupo presenta una geometría que caracteriza su estabilidad en diferentes tipos de compuestos, no variando sus características, esté coordinado iónica o covalentemente unidos por el N ó por el S o por ambos, quizás las únicas variaciones sean de linealidad. Los resultados tabulados cubren amplio margen pudiendo darse como rangos de variación: NC(1.135, 1.194) $\overset{\circ}{\text{Å}}$ , CS(1.581, 1.589) $\overset{\circ}{\text{Å}}$  y NCS(174 $^{\circ}$ , 180 $^{\circ}$ ) ( II.25 ).

El grupo es lineal (179,2 $^{\circ}$ ), de forma que el átomo de Co está a 0,52 $\overset{\circ}{\text{Å}}$  fuera de esa línea, debido al ángulo Co-N-C. Por otra parte, el grupo está casi en el plano Co-N-O(W1), (con desviaciones de 0,02 y 0,07 $\overset{\circ}{\text{Å}}$  para C y S respectivamente). La estructura del ión sulfocianuro libre parece ser intermedia entre S-C $\equiv$  N y S=C=N-, pero en los tiocianatos complejos, la unión X=S=C=N hace más estable la primera, lo cual se traduce por el refuerzo del C $\equiv$  N y el debilitamiento del C-S ( II.28 ).

La distancia N-C=1.160 $\overset{\circ}{\text{Å}}$  puede ser considerada como definitivamente de triple enlace, mientras que la distancia C-S=1.664 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ , es mucho más corta que la de un enlace simple normal que es del orden de 1.82  $\overset{\circ}{\text{Å}}$ , mientras que se acerca al 1.56 $\overset{\circ}{\text{Å}}$  de doble enlace ( II.29 ). Este tipo de

distancias ha sido descrito en términos de las siguientes estructuras:  $\overset{\delta+}{\text{S}}-\text{C}=\text{N}:\overset{\delta-}{\text{S}}=\text{C}=\text{N}:$ , pero entonces la distancia C-N deberá ser más larga que el valor de  $1.158\text{\AA}$  para el triple enlace ( II.30 ). Es obvio que un carácter intermedio entre los descritos debe ser asignado a la unión Co-N-C-S-Co de forma que NC es prácticamente triple y CS intermedio entre simple y doble, CoN es poco covalente y bastante iónico debido a un exceso de carga negativa en el N, mientras que CoS es prácticamente iónico, bien con carga formal en el S, bien debido a los pares sueltos del mismo. La presencia de esta interacción Co-S es palpable ( II.25 ), pues si no existiese se esperaría que los parámetros térmicos del S fueran mayores que los del nitrógeno, mientras que no es así, pues suponiendo  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , entonces  $B_{\text{iso}} \sim 1/3(B_{11} + B_{22} + B_{33})$  y daría  $B(\text{S}) = 2.31\text{\AA}^2$ ;  $B(\text{C}) = 1.97\text{\AA}^2$  y  $B(\text{N}) = 2.47\text{\AA}^2$ .

Parece importante, pues, destacar la presencia de uniones Co-Co a través de grupos típicos NCS bidentados.

### 3.- Las moléculas de H<sub>2</sub>O y el ATP

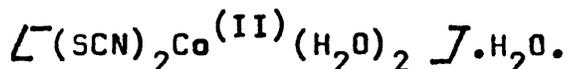
Las moléculas de agua, independientes cristalográficamente, de la estructura, son enteramente diferen-

tes. Una está unida al átomo de Co y, como veremos, interviene en dos puentes de hidrógeno, mientras que la otra es puramente de cristalización interviniendo sólo en - puentes de hidrógeno que mantienen la estructura. Estos dos tipos de interacción están además comprobados mediante ATD que muestra que las dos aguas no son equivalentes.

La primera molécula de agua, la unida al Co, forma ángulos de  $20.3^\circ$  y  $76.2^\circ$  con los planos  $\text{Co-O(WI)-N}$  y  $\text{Co-O(WI)-S}^{\text{IV}}$  respectivamente, de forma que es aproximadamente perpendicular ( $89.1^\circ$ ) a la otra molécula de agua  $\text{O(W2)}$  (Fig.II.10). Esta, que está situada sobre un eje binario de simetría cristalográfica, posee los valores más altos de toda la estructura en cuanto a parámetros térmicos, mientras que la primera posee valores comparables con los del grupo NCS.

El valor de la distancia de coordinación  $\text{Co-O(WI)} = 2.091 \overset{\text{a}}{\text{Å}}$  está de acuerdo con la literatura (II.32 ) (II. 33 ) (II. 34 ).

Es, pues, de destacar que una representación de las unidades moleculares del cristal sería



#### 4.- Los puentes de hidrógeno y el empaquetamiento.

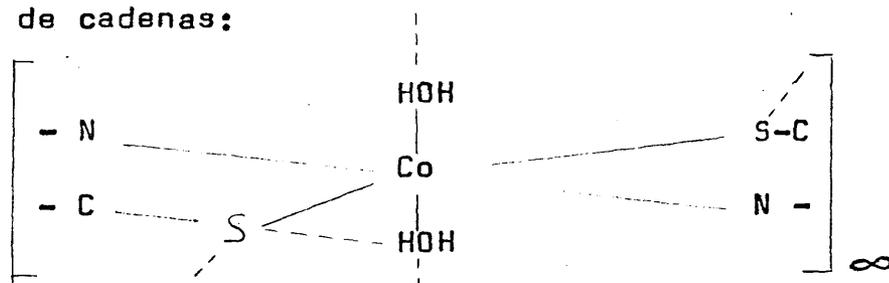
En la (Tabla II.11) se da la geometría de las interacciones moleculares más cortas que forman la estructura cristalina, en su unidad independiente (Fig. II.10). Los asteriscos indican el esquema propuesto de puentes de hidrógeno y los números romanos hacen referencia al Código de simetría cristalográfica.

Fuera de los marcados, los otros contactos tienen una geometría que no es en absoluto favorable para la formación de puentes ( II.35 ) ( II.36 ). Pueden observarse dos tipos de puentes: 1ª) O(W1)...O(W2) típico puente oxígeno-oxígeno ( II.37 ). 2ª) Tres puentes O-S:O(W1) -S<sup>XII</sup>, O(W2)-S y su simétrico por el eje binario donde está (W.2) -S<sup>I</sup>, lo que indica el importante papel que juega el átomo de azufre.

El empaquetamiento puede, pues, describirse mediante dos aspectos: Primero las ya mencionadas uniones bidentadas Co-SCN-Co que forman cadenas de octaedros al go distorsionados por el primer tipo de puentes a lo lar go del eje C y segundo, unas cadenas se unen a otras a través del segundo agua en el eje binario, que las une a través de los S terminales y las aguas de coordinación.

Se puede pues concluir como estructura la exis-----

tencia de cadenas:



manteniéndose entre sí mediante puentes con el agua de cristalización.

### 5.- La precisión alcanzada.

Como punto final de este estudio se reúnen los diferentes indicativos de la precisión alcanzada:

Los valores finales de los índices  $R$  y  $R_w$  fueron 0.03 y 0.04 y el valor de  $\sigma_1$  (desviación típica de las observaciones de peso unidad) es 1.6.

La razón máxima, cambio/error, en el ciclo final de refinamiento fue de 0.4 y en él se encontraron máximos valores de covarianzas en el rango  $[0.47, 0.57]$  principalmente, y como es de esperar, entre el factor de escala y los parámetros térmicos del cobalto y del azufre, así como entre los parámetros térmicos de estos átomos.

En la síntesis de diferencias final no se encontró ningún máximo significativo, estando el ruido de

fondo entre  $\pm 0.38e^{-3} \text{Å}$ , lo cual es típico para estas estructuras en las que el ruido es del orden de 0.7 el valor de los hidrógenos.

La máxima desviación típica de las coordenadas es menor que  $0.002 \text{Å}$  obtenida por mínimos cuadrados a partir de 1170 datos hasta  $30^\circ$ , con 20 datos por parámetro de sobredeterminación. Para los átomos de hidrógeno, dicha precisión se reduce a  $0.064 \text{Å}$ . Esta precisión implica una concordancia propagada en distancias y ángulos de  $0.003 \text{Å}$  y  $0.07^\circ$  que para los hidrógenos está en  $0.07 \text{Å}$  y  $5^\circ$  en los casos más extremos.

El esquema de pesado estimado para aleatorizar mínimos cuadrados, indica empíricamente un esquema de precisión para las observaciones del tipo 
$$\sigma_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{w_{hkl}}}$$
 independiente de  $\sin \theta / \lambda$ .

Como consecuencia de lo visto anteriormente se considera que:

El compuesto  $(\text{SCN})_2\text{Co}^{(\text{II})} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  cristaliza en una celdilla monoclínica de dimensiones 12.490(2), 6.024(1), 10.740(2) Å con  $\beta = 90.49(1)^\circ$ . Las moléculas se empaquetan en una estructura céntrica definida por el grupo espacial  $C_2/c$ .

El valor final del desacuerdo alcanzado es del 3 % para un total de 1091 reflexiones observadas con radiación de Mo, monocromatizada por grafito.

Existen cuatro unidades  $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  en la celdilla unidad. El átomo de Co, situado en un centro de simetría cristalográfico, está rodeado por pares centrosimétricos de moléculas de agua y grupos SCN por sus terminales S y N, formando un entorno octaédrico. La tercera molécula de agua es de cristalización y está situada sobre un eje binario cristalográfico.

El grupo NCS posee características habituales:  $\text{N}-\text{C}=1.160(3)$  Å,  $\text{C}-\text{S}=1.664(2)$  Å y  $\text{N}-\text{C}-\text{S}=179.20(2)$  Å. Es característico de la estructura la existencia de uniones  $-\text{Co}-\text{N}-\text{C}-\text{S}-\text{Co}$  con grupos NCS bidentados.

Los átomos de S y las moléculas de agua están implicadas en una trama de puentes de hidrógeno que empaqueta la estructura.

III.- HIDROXITIOCIANATOS DE  
COBALTO.

### III.1.- Métodos de formación de hidroxisales.

Las hidroxisales o sales básicas, como su denominación hace suponer, son compuestos que en su composición contienen una relación anión/cación inferior a la de la sal normal correspondiente, por lo que se puede considerar como productos intermedios entre la sal normal y el hidróxido.

Para su formación, todos los métodos descritos en la bibliografía se basan pues en la hidrólisis parcial de las sales neutras; dicha hidrólisis puede ser llevada a cabo de diversos modos:

a) Hidrólisis alcalina rápida, utilizando como reactivo el hidróxido sódico. En este caso, es necesario añadir, a la disolución de la sal, menos cantidad de álcali que los equivalentes necesarios para la precipitación del hidróxido. Puede emplearse también el hidróxido potásico y el carbonato sódico, para este tipo de hidrólisis.

b) Pueden prepararse también las hidroxisales por reacción de soluciones de sales metálicas con óxidos, hidróxidos o carbonatos del mismo metal.

c) Usando carbonato cálcico y bases poco disociadas,

como la urea y la hexametilentetramina, se trabaja con reactivos hidrolíticos que actúan de forma lenta, y en este caso llevan directamente a la formación de hidroxisales estables.

d) Las sales de ácidos débiles, pueden también dar lugar a la formación de hidroxisales, ya que se hidrolizan espontáneamente. Este caso resulta interesante, ya que si la sal neutra es muy soluble, pueden formarse hidroxisales de basicidad creciente a medida que disminuye la concentración de la solución.

e) Finalmente, debe mencionarse la reacción de formación de hidroxisales por corrosión de metales: algunos metales se atacan con relativa rapidez en soluciones de sus sales, formándose frecuentemente hidroxisales.

Pero, lo que es necesario tener en cuenta en cualquiera de los métodos que se empleen para la formación de hidroxisales, es que se trata de un proceso de formación de precipitados insolubles, por lo que, la composición y propiedades de los sólidos formados depende en gran manera de condiciones tales como, concentración de la solución, porcentaje de precipitación, temperatura y tiempo de envejecimiento etc, ya que en todos los casos,

los resultados pueden variar obteniéndose diferentes modificaciones de una misma hidroxisal, o compuestos con distinta composición, cuando se alcanza el equilibrio.

De todos los métodos citados, el que se va a emplear aquí, para la formación de los hidroxitiocianatos de cobalto, es el primero, esto es, hidrólisis rápida con hidróxido sódico, ya que con éste método se pueden controlar mejor las condiciones previas para que se alcance el equilibrio, y poder manejar así datos más definitivos.

### III.2 Precipitación de los hidroxitiocianatos de cobalto por hidrólisis alcalina.

#### a) Preparación

Se han precipitado soluciones de tiocianato de cobalto (II) de diferentes concentraciones con distintos porcentajes de NaOH exenta de carbonatos. Las concentraciones de sal, NaOH, porcentaje de precipitación, temperatura y tiempo de envejecimiento, figuran en la tabla III.1.

Las disoluciones de la sal de las normalidades indicadas se efectuaron a partir de  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  preparado por nosotros como se ha indicado en el capítulo anterior.

A continuación, se procedió a la precipitación de las hidroxisales según el procedimiento habitual: sobre la disolución se hace burbujear abundante corriente de nitrógeno para evitar, en la precipitación, la posible oxidación del Co(II). A continuación se comienza a agregar gota a gota el hidróxido sódico necesario hasta alcanzar el porcentaje deseado. Se continúa durante unos minutos el paso de  $\text{N}_2$ , cerrando el frasco a continuación. Para el envejecimiento, se han empleado dos temperaturas:

T A B L A III.1

Experiencias realizadas para la precipitación del tiocianato de cobalto

Concentración de sal neutra	Porcentaje de NaOH	temperatura de envejecimiento	tiempo de envejecimiento
0,1 N	12,5-25-37,5-50-62,5-75- 87,5	ambiente	15 días
0,1 N	12,5 25 37,5 50 62,5 75 87,5	70°C	15 días
0,4 N	12,5 25 37,5 50 62,5 75 87,5	ambiente	15 días
0,4 N	12,5 25 37,5 50 62,5 75 87,5	70°C	15 días
0,7 N	12,5 25 37,5 50 62,5 75 87,5	ambiente	15 días
0,7 N	12,5 25 37,5 50 62,5 75 87,5	70°C	15 días
1 N	12,5 25 37,5 50 62,5 75 87,5	ambiente	15 días
1 N	12,5 25 37,5 50 62,5 75 87,5	70°C	15 días

ambiente, para lo cual se han dejado estar los frascos durante 15 días con agitación ocasional, y a 60°C, para lo cual se ha hecho lo mismo, pero introduciendo los frascos en una estufa regulada a dicha temperatura.

Transcurrido el envejecimiento, se separó el precipitado de sus aguas madres por centrifugación; las aguas madres se guardaron para su posterior análisis, y el precipitado, previamente lavado con agua destilada y alcohol, se secó a vacío sobre cal sodada.

Las hidroxisales precipitadas, una vez secas, se identificaron por el procedimiento habitual, esto es, difracción de rayos X y análisis químico.

El análisis químico se realizó del mismo modo que se ha indicado en el capítulo II para el análisis de la sal normal.

Los diagramas de rayos X se realizaron en un aparato Philips PW 1010, utilizando cámaras cilíndricas para polvo modelo PW 1024, de diámetro interior 114`6 mm. La radiación empleada fué la de Co con filtro de Fe.

#### b) Identificación de los precipitados

A la vista de los datos obtenidos por difracción de rayos X y análisis químico, se ha encontrado lo siguiente

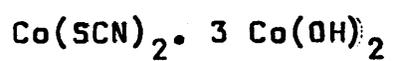
te:

1) Cuando los envejecimientos se verificaron a temperatura ambiente, cualquiera que sea la concentración de partida o el porcentaje de NaOH añadido, los diagramas de rayos X presentan unas líneas muy difusas, y los análisis químicos tampoco dan resultados acordes, debido, seguramente, a que en estas condiciones no se alcanzó el equilibrio.

2) Si el envejecimiento se realiza a 60°C y la concentración es 0,1 N, tampoco se alcanza el equilibrio y aparecen en los diagramas de rayos X mezclas de dos fases cristalinas, una que corresponde a la hidroxisal que citamos más adelante y otra, difícilmente identificable.

3) Los resultados mejoran extraordinariamente cuando el envejecimiento se realiza a 60°C, y las concentraciones iniciales son 0,4, 0,7 y 1 N. En este caso, y para porcentajes de precipitación de 12,5, al 62,5 se obtiene una fase cristalina única, que presenta un diagrama de rayos X con líneas muy nítidas (tabla III.2), y que según los datos analíticos responde a la fórmula  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_2\text{O}$ , con una relación de hidróxido a sal de 3/1. La cantidad de agua, se ha calculado por diferencia, y corresponde a un valor de 0,5 moléculas de agua por fórmula.

T A B L E III.2



<u>d</u>	<u>I/I<sub>0</sub></u>
7° 9013	f f
3° 9762	f
2° 7473	m
2° 6848	m
2° 3082	m
1° 5832	m
1° 5498	m

A partir de valores de  $\alpha$  del 75% vuelve a encontrarse mezcla de fases cristalinas; en este caso la hidroxisal citada y el  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

En las tablas III.3, III.4 y III.5 se indican los resultados analíticos para algunos puntos seleccionados tanto de los precipitados como de las aguas madres. Asimismo se establece la fórmula del compuesto obtenido a partir de los datos analíticos del precipitado.

### c) Curvas de hidrólisis

Durante la hidrólisis alcalina de las sales neutras se produce una evolución del pH que puede ser seguida, por puntos separados, mediante la determinación de los valores que dicha variable adquiere en cada uno de los ensayos, una vez logrado el equilibrio.

Denominamos  $\alpha$  la relación que existe entre los equivalentes de sosa añadidos y los equivalentes de la sal neutra que tomamos en cada ensayo.

Obviamente existe una relación funcional entre  $\text{OH}^-$  y  $\alpha$ ; pero, como no se sabe cuál es ésta, puede recurrirse a la representación gráfica del conjunto de puntos de cada serie completa. Se obtiene así una curva de hidrólisis, análoga a las curvas de neutralización, que

T A B L A III.3

Productos envejecidos a 60°C, 15 días

Concentraciones iniciales de las soluciones: 0,4 N

Porcentaje de precipitación	R E S U L T A D O S A N A L I T I C O S						Fórmula del Precipitado
	P R E C I P I T A D O			A G U A S M A D R E S			
	%SCN <sup>-</sup>	%OH <sup>-</sup>	%H <sub>2</sub> O	Co <sup>2+</sup> (g/l)	SCN <sup>-</sup> (g/l)		
12,5	24,78	21,54	3,67	8,7	19,75		Co(SCN) <sub>2</sub> ·3Co(OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
25	24,78	21,54	3,66	6,3	17,1		Co(SCN) <sub>2</sub> ·3Co(OH) <sub>2</sub>
50	24,8	21,6	3,65	2,6	12,9		Co(SCN) <sub>2</sub> ·3Co(OH) <sub>2</sub>
75	6	21	7	1,4	12,7		Co(SCN) <sub>2</sub> ·3Co(OH) <sub>2</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>

T A B L A III.4

-Productos envejecidos a 60°C, 15 días

-Concentración de las soluciones iniciales: 0.7 N

Porcentaje de Precipitación	R E S U L T A D O S A N A L I T I C O S		Fórmula de Precipitado
	P R E C I P I T A D O	A G U A S M A D R E S	
	%Co <sup>2+</sup> %SCN <sup>-</sup> %OH <sup>-</sup> %H <sub>2</sub> O	Co <sup>2+</sup> (g/l) SCN <sup>-</sup> (g/l)	
12.5	50 24.78 21.54 3.67	15.3 34.6	Co(SCN) <sub>2</sub> ·3Co(OH) <sub>2</sub>
25	50 24.79 21.54 3.67	11.0 29.75	Co(SCN) <sub>2</sub> ·3Co(OH) <sub>2</sub>
50	50 24.79 21.54 3.69	4.6 22.6	Co(SCN) <sub>2</sub> ·3Co(OH) <sub>2</sub>
75	50 10 25.88 14.12	2.0 21.2	Co(SCN) <sub>2</sub> ·3Co(OH) <sub>2</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>

T A B L A III.5

Productos envejecidos a 60°C, 15 días

Concentración de las soluciones iniciales: 1N

Porcentaje de Precipitación	R E S U L T A D O S A N A L I T I C O S				Formula de Precipitaco
	P R E C I P I T A D O		A G U A S M A D R E S		
	%Co <sup>2+</sup>	%SCN <sup>-</sup>	%OH <sup>-</sup>	%H <sub>2</sub> O	Co <sup>2+</sup> (g/l) SCN <sup>-</sup> (g/l)
12.5	50	24.78	21.54	3.69	21.85 49.6 Co(SCN) <sub>2</sub> .3Co(OH) <sub>2</sub>
25	50	24.78	21.54	3.70	15.75 42.6 Co(SCN) <sub>2</sub> .3Co(OH) <sub>2</sub>
50	50	24.78	21.54	3.70	6.6 32.4 Co(SCN) <sub>2</sub> .3Co(OH) <sub>2</sub>
75	50	10	25.88	14.12	2.8 30.3 Co(SCN) <sub>2</sub> .3Co(OH) <sub>2</sub> + Co(OH) <sub>2</sub>

permite seguir la evolución del pH en las aguas madres.

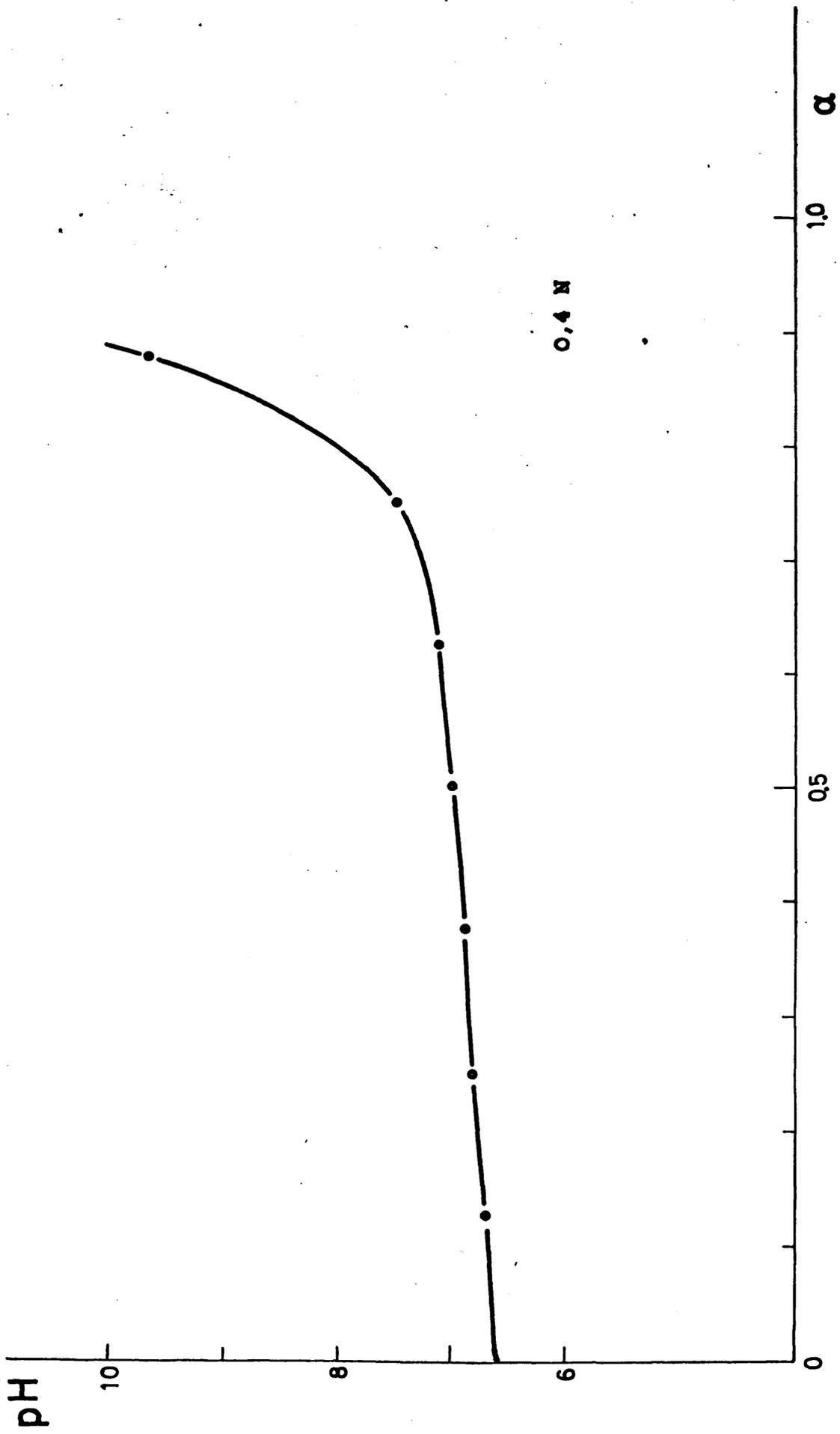
Para el hidroxitiocianato de cobalto se registraron los valores experimentales que aparecen en la tabla III- 6.

En las gráficas III.1, III.2 y III.3 se representan las curvas de hidrólisis correspondientes a los valores de la sal neutra 0,4; 0,7 y 1,0 N.

En estas curvas se observa que, para valores de hasta las proximidades del 70% los incrementos del pH son relativamente pequeños; lo cual nos indica que la fracción de  $\alpha$  que queda en disolución, aumentando el pH, es muy pequeña en comparación con la adición total de sosa. Todo ello prueba que la mayor parte de los  $\text{OH}^-$  añadidos pasan al precipitado. En la tabla III-7 se recogen los valores de R (relación entre los  $\text{OH}^-$  que pasan al medio y los  $\text{OH}^-$  añadidos) para cada punto de las tres series.

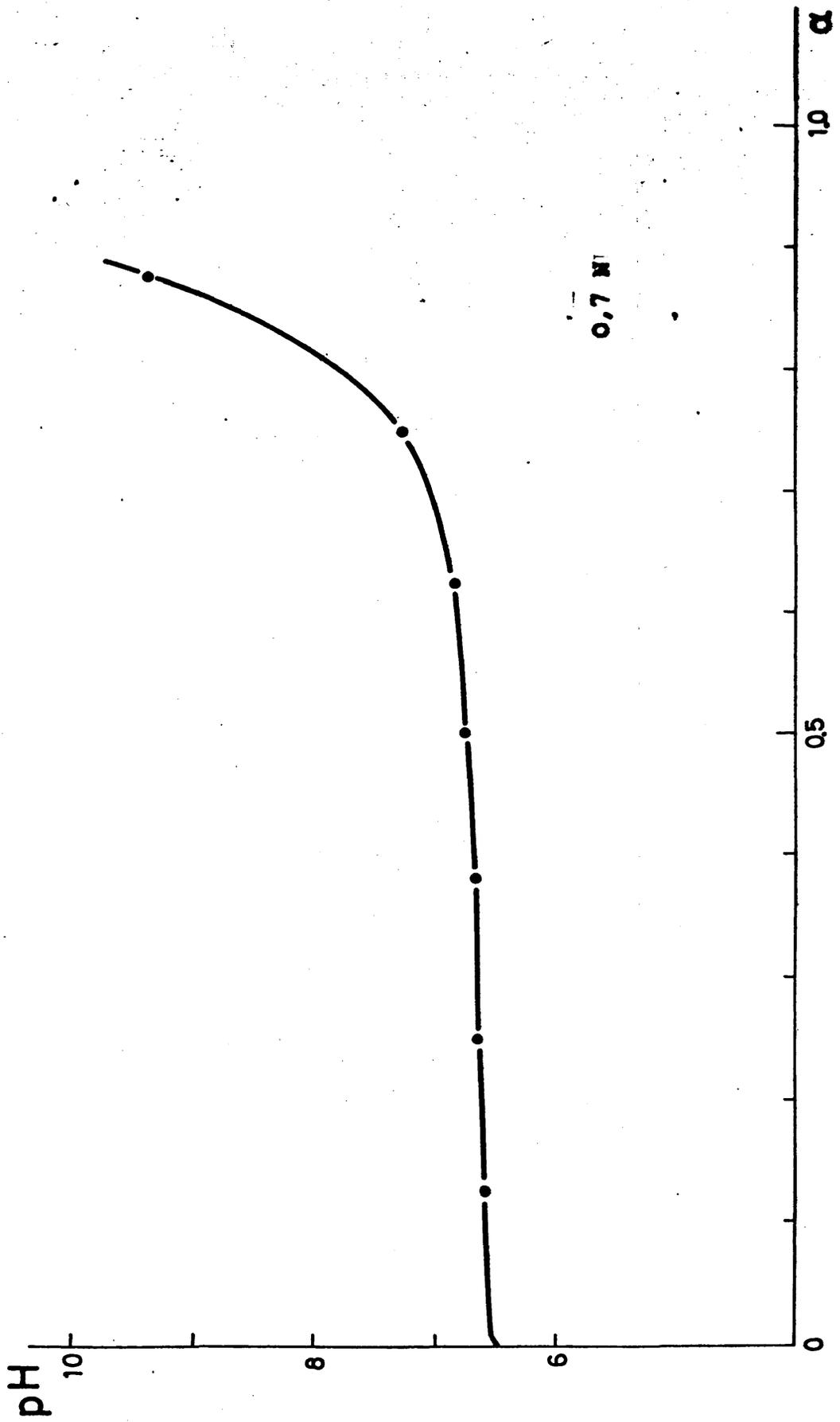
TABLA III.6

Normalidad de la sal neutra ( $n_0$ )	$\alpha \cdot 100$	pH
0,4	0	6,58
0,4	12,5	6,70
0,4	25	6,81
0,4	37,5	6,89
0,4	50	7,00
0,4	62,5	7,17
0,4	75	7,50
0,4	87,5	9,70
0,7	0	6,50
0,7	12,5	6,50
0,7	25	6,66
0,7	37,5	6,71
0,7	50	6,77
0,7	62,5	6,85
0,7	75	7,30
0,7	87,5	9,42
1,0	0	6,30
1,0	12,5	6,34
1,0	25	6,47
1,0	37,5	6,59
1,0	50	6,76
1,0	62,5	6,93
1,0	75	7,10
1,0	87,5	9,32



0,4 N

Figura III.1



0,7 N

Figura III.2

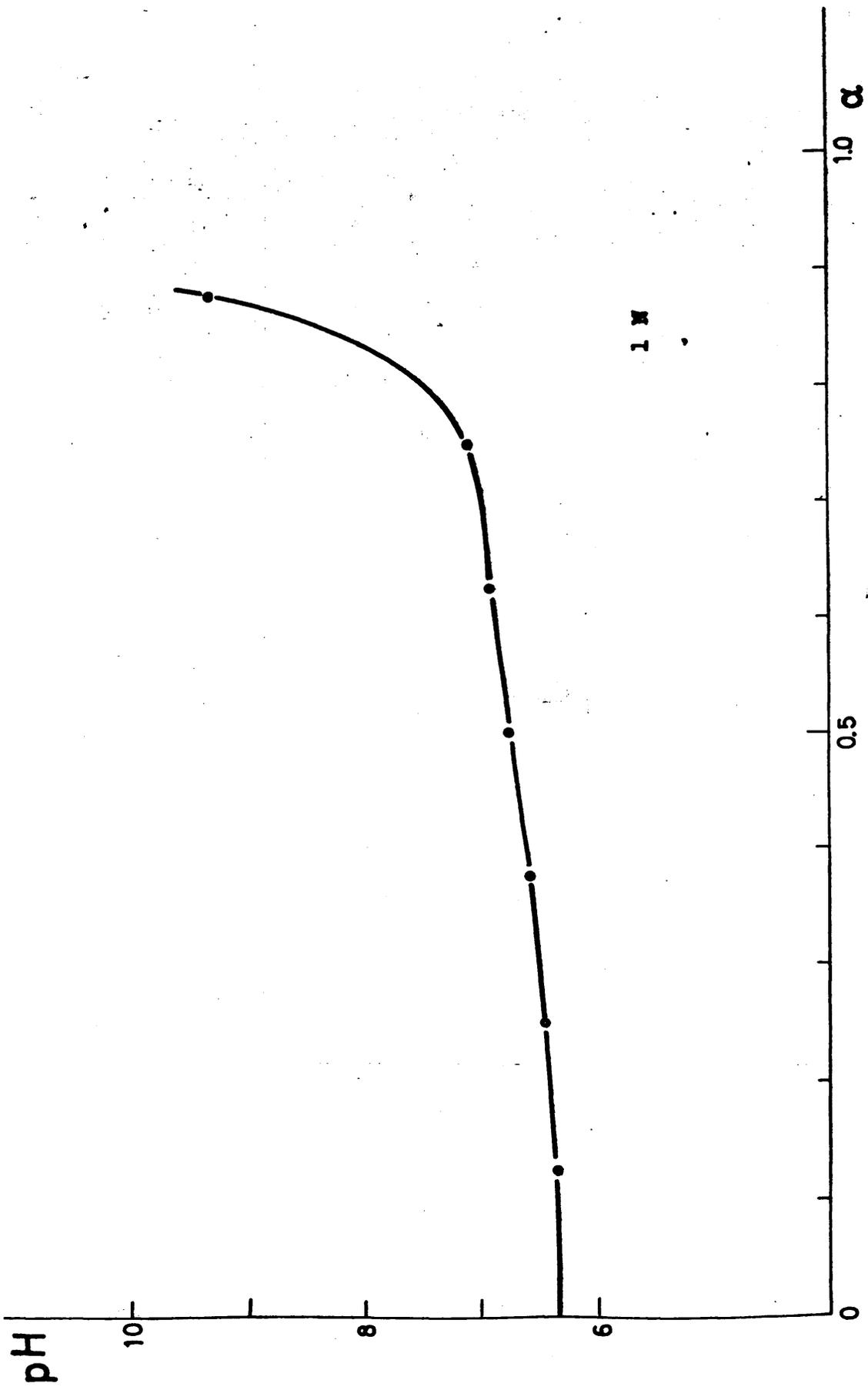


Figure III.3

TABLA III.7

Normalidad $n_0$ de la sal neutra	$\alpha \times 100$	R
0,4	0	
0,4	12,5	$2,72 \times 10^{-7}$
0,4	25,0	$3,32 \times 10^{-7}$
0,4	37,5	$3,63 \times 10^{-7}$
0,4	50,0	$4,65 \times 10^{-7}$
0,4	62,5	$7,15 \times 10^{-7}$
0,4	75,0	$1,62 \times 10^{-6}$
0,4	87,5	$2,68 \times 10^{-4}$
0,7	0	
0,7	12,5	$6,02 \times 10^{-8}$
0,7	25,0	$1,01 \times 10^{-7}$
0,7	37,5	$1,03 \times 10^{-7}$
0,7	50,0	$1,17 \times 10^{-7}$
0,7	62,5	$1,45 \times 10^{-7}$
0,7	75,0	$5,60 \times 10^{-7}$
0,7	87,5	$6,16 \times 10^{-5}$
1,0	0	
1,0	12,5	$1,73 \times 10^{-8}$
1,0	25,0	$4,78 \times 10^{-8}$
1,0	37,5	$6,94 \times 10^{-8}$
1,0	50,0	$1,13 \times 10^{-7}$
1,0	62,5	$1,69 \times 10^{-7}$
1,0	75,0	$2,47 \times 10^{-7}$
1,0	87,5	$4,47 \times 10^{-5}$

**IV.- GENERALIZACION DEL ESTUDIO  
DE LA PRECIPITACION DE HI-  
DROXISALES.**

#### IV.1. CURVAS DE PRECIPITACION.- ECUACIONES GENERALES

En el capítulo III, al tratar de las generalidades sobre hidroxisales, hicimos alusión a los procesos más frecuentemente empleados en la preparación de hidroxisales. Vimos, también, en III.2, cómo preparar los hidroxitiocianatos de Cobalto (II) mediante precipitación por hidrólisis alcalina. A continuación, vamos a exponer y desarrollar de manera general tres métodos operatorios gracias a los cuales se puede llevar a cabo este tipo de preparación, el más generalizado, y cómo interpretar los resultados obtenidos de una manera sistemática. Estos tres métodos son :

- a) Método de las soluciones equinormales
- b) Método de las soluciones con distintas normalidades.
- c) Método del volumen fijo.

A continuación desarrollamos los conceptos y ecuaciones relativas a cada método, la composición y características de las sustancias precipitadas y de las aguas madres, así como la discusión de sus condiciones operatorias.

## A) METODO DE PRECIPITACION DE LAS SOLUCIONES EQUINORMALES

Consideramos una solución acuosa de una sal neutra de fórmula  $X_{Z_m} M_{Z_x}$  en donde  $X^{(Z_x)^-}$  es un anión, generalmente divalente, o monovalente; M un metal pesado generalmente divalente y  $n$  es la normalidad de la referida disolución.

Para obtener la hidroxisal por precipitación alcalina, añadimos sosa de la misma normalidad  $n_0$ . Llamamos  $\alpha$  a la relación:

$$\alpha = \frac{\text{equivalentes de sosa}}{\text{equivalentes de sal neutra}}$$

Si llamamos ahora  $V_{sn}$  al volumen de la sal neutra y  $V_s$  al volumen de la sosa que hemos tomado, tendremos:

$$\alpha = \frac{V_s \cdot n_0}{V_{sn} \cdot n_0} = \frac{V_s}{V_{sn}}$$

Así pues, podemos definir  $\alpha$  como la relación de ambos volúmenes: además, en las condiciones operatorias habituales, el volumen total obtenido viene dado por

$$V_T = V_{sn} + V_{sn} \alpha = V_{sn} (1 + \alpha)$$

A medida que vayamos añadiendo cantidades crecientes de  $\alpha$  iremos obteniendo, primero una hidroxisal; posteriormente se obtendrán otras hidroxisales, cada vez

más básicas, e incluso se podrá llegar al correspondiente hidróxido. Por tanto, distinguiremos tres clases de precipitaciones:

- a) Precipitación exclusiva de una hidroxisal
- b) Precipitación simultánea de dos hidroxisales.
- c) Precipitación de una hidroxisal y del hidróxido.

a) Precipitación exclusiva de una hidroxisal.

Si ésta tiene de fórmula  $M_p X_q (OH)_r$ , tendremos:

$$Z_{mp} = Z_{xq} + r \quad (I)$$

Supuesto que en los intervalos de trabajo con que se opera no se producen reacciones secundarias de los  $OH^-$  con los aniones y cationes de las aguas madres, o supuesto que dichas reacciones sean de escasa entidad, podemos - considerar que los  $OH^-$  añadidos se distribuyen así:

1ª. Una fracción  $\alpha_1$  sirve para la formación del precipitado.

2ª. Otra fracción  $\alpha_2$  modifica el pH.

Como los valores relativos de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  pueden ser muy distintos, consideraremos dos casos: 1ª)  $\alpha_1 \approx \alpha$  y 2ª)  $\alpha_1 + \alpha_2 = \alpha$

Caso 1º  $\alpha_1 \approx \alpha$

En este caso suponemos, como ocurre en la precipitación del tiocianato de cobalto, que casi todos los  $\text{OH}^-$  aportados por la sosa pasan a formar parte del precipitado y despreciamos, por tanto, aquella porción de  $\alpha$  que queda en disolución, bien aumentando el pH o bien dando lugar a reacciones secundarias con el anión o con el catión. A lo largo del estudio general de las reacciones de precipitación, discutiremos los supuestos anteriores. Admitiendo que todos los  $\text{OH}^-$  añadidos se incorporan al precipitado, tenemos:

? ¿qué?

Equivalentes de M precipitados  $Z_m \frac{p}{r} \alpha n_o V_{sn}$

" x "  $Z_x \frac{q}{r} \alpha n_o V_{sn}$

" M en las aguas madres,  $n_o V_{sn} - Z_m \frac{p}{r} \alpha n_o V_{sn} = (1 - Z_m \frac{p}{r} \alpha) n_o V_{sn}$

" x " "  $n_o V_{sn} - Z_x \frac{q}{r} \alpha n_o V_{sn} = (1 - Z_x \frac{q}{r} \alpha) n_o V_{sn}$

$C_m$  (iones/l) de M en las aguas madres  $C_m = \frac{(1 - Z_m \frac{p}{r} \alpha) n_o}{Z_m (1 + \alpha)}$  (II)  
gr.

$$C_x \text{ (iones gr./l) de X en las aguas madres } C_x = \frac{(1 - Z_x - \frac{q}{r} \alpha) n_0}{Z_x (1 + \alpha)} \quad \text{(III)}$$

Las ecuaciones (II) y (III) nos permiten calcular las concentraciones del anión y el catión en las aguas madres una vez conocida la fórmula del precipitado. *vaya con*

Eliminando  $\alpha$  entre (II) y (III), con ayuda de la ecuación (I), tenemos:

$$Z_x C_x (Z_m \frac{p}{r} + 1) = Z_m C_m (\frac{Z_x q}{r} + 1) + n_0 \quad \text{(IV)}$$

Ecuación que nos permite calcular, con ayuda de la (I), el cociente  $\frac{p}{q}$  y, a partir de él, deducir la fórmula del precipitado. El valor  $n_0$  se conoce y las concentraciones  $C_x$  y  $C_m$  se determinan analíticamente.

Si eliminamos entre (II) y (III), teniendo en cuenta la (I), los coeficientes  $\frac{p}{r}$  y  $\frac{q}{r}$ , resulta:

$$Z_x C_x = Z_m C_m + \frac{\alpha n_0}{1 + \alpha} \quad \text{(V)}$$

como  $\frac{\alpha n_0}{1 + \alpha} = [Na^+]$ , la ecuación (V) (con las condiciones inicialmente expresadas) equivale a la condición de electroneutralidad de las aguas madres. Esta última ecuación nos permite, por otra parte, conociendo la concentración de uno de los iones en las aguas madres, calcular

( o comprobar) la concentración del otro.

Caso 2º  $\alpha_1 + \alpha_2 = \alpha$

Supongamos ahora que se produce una modificación sensible del pH. Entonces las fórmulas anteriores se transforman en:

$$C_m = \frac{(1 - Z_m - \frac{p}{F} \alpha_1) n_0}{Z_m (1 + \alpha)} \quad \text{(II')} \quad \text{y} \quad C_x = \frac{(1 - Z_x - \frac{q}{F} \alpha_1) n_0}{Z_x (1 + \alpha)} \quad \text{(III')}$$

Llamando  $k = \frac{\alpha_1}{\alpha}$  resulta:

$$C_m = \frac{(1 - Z_m - \frac{p}{F} \alpha) n_0}{Z_m (1 + \alpha)} \quad \text{(II'')} \quad \text{y} \quad C_x = \frac{(1 - Z_x - \frac{q}{F} \alpha) n_0}{Z_x (1 + \alpha)} \quad \text{(III'')}$$

$k$  puede obtenerse, ya que:

$$\Delta(OH^-) = \frac{\alpha_2 n_0 v_{sn}}{(1 + \alpha) v_{sn}} = \frac{\alpha_2 n_0}{1 + \alpha}$$

y, como, por otra parte:

$$\Delta(OH^-) = [OH^-]_{inicial} - [OH^-]_{final} = 10^{-14 + pH_{inicial}} \cdot (10^{\Delta pH} - 1)$$

Igualando, queda:

$$\alpha_2 = \frac{1 + \alpha}{n_0} (10^{\Delta pH} - 1) 10^{-14 + pH_{inicial}}$$

puesto que  $\alpha_1 = \alpha - \alpha_2$ , resulta para  $k$  :

$$K = \frac{1}{\alpha} \left[ \alpha - \frac{1 + \alpha}{n_0} (10^{\Delta pH} - 1) 10^{-14} + pH_{inicial} \right]$$

y

$$\alpha_I = \alpha - \frac{1 + \alpha}{n_0} (10^{\Delta pH} - 1) 10^{-14} + pH_{inicial}$$

La fórmula (IV) se transforma en:

$$Z_x C_x \left[ Z_m \frac{p}{r} K + 1 \right] = Z_m C_m \left[ Z_x \frac{q}{p} K + 1 \right] + n_0 K \quad (IV')$$

ecuación que, al igual que la (IV), nos permite calcular  $\frac{p}{r}$  y, a partir de este valor, deducir la fórmula del precipitado al conocer  $n_0$  y  $x$ , tras determinar analíticamente  $c_m$  y  $c_x$ .

Si eliminamos entre (II') y (III'), teniendo en cuenta la (I), los coeficientes  $\frac{p}{r}$  y  $\frac{q}{r}$ , resulta:

$$Z_x C_x = Z_m C_m + \frac{n_0 \alpha K}{1 + \alpha} \quad (V')$$

Fórmula que nos permite, conociendo la concentración de uno de los iones, calcular (o comprobar) la del otro en las aguas madres.

#### b) Precipitación simultánea de dos hidroxisales

Anteriormente hemos visto, al estudiar la curva de precipitación  $pH = f(\alpha)$  que para valores bajos de  $\alpha$

precipitaba únicamente una hidroxisal (apartado a).

También es posible, y ocurre con cierta frecuencia para valores bajos de  $\alpha$  precipite una hidroxisal - que formularemos  $M_{p1} X_{q1} (OH)_{r1}$ , y, a continuación, para valores intermedios de  $\alpha$ , precipite otra hidroxisal de fórmula  $M_{p2} X_{q2} (OH)_{r2}$ , más básica que la anterior, antes de alcanzarse el producto de solubilidad del correspondiente hidróxido.

Al igual que en la precipitación exclusiva de una hidroxisal, pueden distinguirse dos casos:

$$\alpha = \alpha_1 \quad \text{y} \quad \alpha = \alpha_1 + \alpha_2$$

Obviamente, cuando haya variación del pH, las fórmulas deberán modificarse de la siguiente manera:

$$\alpha_1 = K\alpha \quad ; \quad \alpha_2 = \alpha (1 - K)$$

siendo  $K = \frac{1}{\alpha} \left[ \alpha - \frac{1}{n_0} \alpha (10^{\Delta pH} - 1) 10^{-14 + pH_{inicial}} \right]$

Condiciones de precipitación simultánea de hidroxisales.

En el primer tramo, valores bajos de  $\alpha$ , se alcanza el producto de solubilidad de la primera hidroxisal y no el de la segunda.

$$C_m^{P_1} C_x^{Q_1} (OH)^{r_1} > K_1 ; C_m^{P_2} C_x^{Q_2} (OH)^{r_2} < K_2$$

o sea:

$$\frac{C_m^{P_1} C_x^{Q_1} (OH)^{r_1}}{C_m^{P_2} C_x^{Q_2} (OH)^{r_2}} > \frac{K_1}{K_2}$$

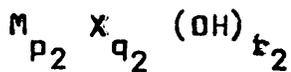
y también:

$$C_m^{(p_1 r_2 - p_2 r_1)} \cdot C_x^{(q_1 r_2 - q_2 r_1)} > \frac{K_1^{r_2}}{K_2^{r_1}}$$

que equivale a:

$$\frac{Z_x}{C_m^{Z_m} \cdot C_x} > \left[ \frac{K_1^{r_2}}{K_2^{r_1}} \right] \frac{1}{q_1 r_2 - q_2 r_1}$$

Para valores intermedios de  $\alpha$ , segundo tramo de la curva, cuando la hidroxisal que precipita es la



se cumplen:

$$C_m^{P_1} \cdot C_x^{Q_1} (OH)^{r_1} < K_1 \text{ y } C_m^{P_2} C_x^{Q_2} (OH)^{r_2} \geq K_2$$

entonces, tenemos, al contrario que antes, la relación:

$$\frac{C_m^{P_1} C_x^{Q_1} (OH)^{r_1}}{C_m^{P_2} C_x^{Q_2} (OH)^{r_2}} < \frac{K_1}{K_2}$$

o, también;

$$C_m^{(p_1 r_2 - p_2 r_1)} \cdot C_x^{(q_1 r_2 - q_2 r_1)} < \frac{K_1^{r_2}}{K_2^{r_1}}$$

equivalente a:

$$C_m^{\frac{Z_x}{Z_m}} \cdot C_x \left[ \frac{K_1^{r_2}}{K_2^{r_1}} \right] = \frac{1}{q_1 r_2 - q_2 r_1}$$

Por último, para que exista precipitación simultánea es preciso que se alcancen los dos productos de solubilidad a la vez; entonces se cumple:

$$\frac{C_m^{p_1} C_x^{q_1} (\text{OH})^{r_1}}{C_m^{p_2} C_x^{q_2} (\text{OH})^{r_2}} = \frac{K_1}{K_2}$$

Eliminando (OH), como antes, queda:

$$C_m^{(p_1 r_2 - p_2 r_1)} \cdot C_x^{(q_1 r_2 - q_2 r_1)} = \frac{K_1^{r_2}}{K_2^{r_1}} \quad (\text{VI})$$

$$C_m^{\frac{Z_x}{Z_m}} \cdot C_x = \left[ \frac{K_1^{r_2}}{K_2^{r_1}} \right] \frac{1}{q_1 r_2 - q_2 r_1} \quad \text{y también:}$$

$$C_m \cdot C_x^{\frac{Z_x}{Z_m}} = \left[ \frac{K_1^{r_2}}{K_2^{r_1}} \right] \frac{1}{p_1 r_2 - p_2 r_1}$$

Ecuaciones equivalentes que nos dan las condiciones de precipitación simultánea.

Relación entre  $C_x$  y  $C_m$  en la precipitación simultánea.

De la condición de precipitación simultánea, deducida en el párrafo anterior, sale directamente la relación funcional entre  $c_x$  y  $c_m$ .

Tomando logaritmos, para mayor comodidad de representación, resulta:

$$\log C_m = \frac{1}{p_1^{r_2} - p_2^{r_1}} \log \frac{K_1^{r_2}}{K_2^{r_1}} - \frac{z_x}{z_m} \log C_x$$

cuya representación gráfica es una recta del tipo:

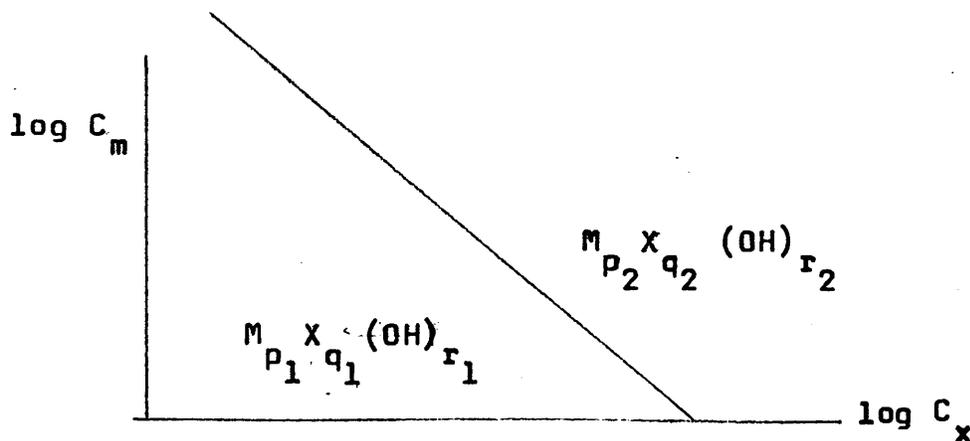


Fig. IV.1

También  $c_x$  y  $c_m$  pueden quedar relacionados por medio de  $\alpha$ .

Conviene anticipar que el valor de  $\alpha_1$ , cuando en la precipitación simultánea se obtienen dos hidroxisales, queda también desdoblado en dos sumandos; llamando ahora  $\alpha'_1$  a la fracción de  $\alpha$  que precipita como

$M_{p1} \times q_1 (\text{OH})_{r1}$  y  $\alpha''_1$  a la que precipita como

$M_{p2} \times q_2 (\text{OH})_{r2}$ , resulta evidente que:

$$\alpha_1 = \alpha'_1 + \alpha''_1$$

La relación entre  $c_x$ ,  $c_m$  y  $\alpha$  es la ecuación (V), vista anteriormente:

$$Z_x C_x - Z_m C_m = \frac{\alpha^{n_o}}{1 + \alpha} \quad (V)$$

expresión que puede escribirse de la forma:

$$Z_x C_x - Z_m C_m = \frac{n_o}{1 + \alpha} (\alpha'_1 + \alpha''_1)$$

Cuando exista modificación del pH habrá que escribir:

$$Z_x C_x - Z_m C_m = \frac{n_o k \alpha}{1 + \alpha}$$

siendo  $k$  el valor ya determinado en función del pH.

Relación de  $c_m$  y  $\alpha$  en la precipitación simultánea

De acuerdo con la condición de simultaneidad:

$$c_m \frac{(p_1 r_2 - p_2 r_1)}{r_1} = c_x \frac{(q_1 r_2 - q_2 r_1)}{r_1} = \frac{K_1 r_2}{K_2 r_1} \quad \text{ó bien:}$$

$$c_m \frac{z_x}{z_m} \cdot c_x = \left[ \begin{array}{c} r_2 \\ K_1 \\ \frac{1}{r_1} \\ K_2 \end{array} \right] \frac{1}{q_1 r_2 - q_2 r_1}$$

y con

$$z_x c_x - z_m c_m = \frac{n_o K \alpha}{1 + \alpha}$$

resulta:

$$c_x = \frac{n_o K \alpha}{z_x (1 + \alpha)} + \frac{z_m c_m}{z_x}$$

$$c_m \frac{(p_1 r_2 - p_2 r_1)}{r_1} \left[ \frac{n_o K \alpha}{z_x (1 + \alpha)} + \frac{z_m}{z_x} c_m \right] \frac{(q_1 r_2 - q_2 r_1)}{r_1} = \frac{K_1 r_2}{K_2 r_1}$$

Como, según (I), tenemos:

$$\begin{cases} p_1 z_m = q_1 z_x + r_1 \\ p_2 z_m = q_2 z_x + r_2 \end{cases}$$

Se puede deducir de aquí que:

$$p_1 r_2 - p_2 r_1 = -\frac{z_x}{z_m} (q_1 r_2 - q_2 r_1)$$

por tanto, la relación entre  $C_m$  y  $\alpha$  antes encontrada, queda así:

$$C_m \left( -\frac{z_x}{z_m} (q_1 r_2 - q_2 r_1) \right) \left[ \frac{n_o K \alpha}{z_x (1 + \alpha)} + \frac{z_m}{z_x} C_m \right] q_1 r_2 - q_2 r_1 =$$

$$= -\frac{K_1 r_2}{K_2 r_1}$$

y desarrollada se transforma en:

$$-\frac{z_m}{z_x} C_m \left( -\frac{z_x}{z_m} + 1 \right) + \frac{n_o K \alpha}{z_x (1 + \alpha)} C_m \left( -\frac{z_x}{z_m} \right) = \left[ \begin{array}{c} r_2 \\ K_1 \\ -\frac{1}{r_1} \\ K_2 \end{array} \right] \frac{1}{q_1 r_2 - q_2 r_1}$$

Relación entre  $c_x$  y  $\alpha$  en el intervalo de precipitación simultánea de las dos hidroxisales.

Por una parte se ha de cumplir la ecuación (V):

$$z_x c_x - z_m c_m = \frac{n_o K \alpha}{1 + \alpha}$$

Por otra parte, hemos deducido que la condición de precipitación simultánea de los dos hidroxisales es la ecuación (VI):

$$C_m (p_1 r_2 - p_2 r_1) = C_x (q_1 r_2 - q_2 r_1) = \frac{K_1 r_2}{K_2 r_1}$$

Eliminando  $c_m$  resulta:

$$\left[ z_x c_x - \frac{n_0 K \alpha}{1 + \alpha} \right] (p_1 r_2 - p_2 r_1) \cdot c_x (q_1 r_2 - q_2 r_1) =$$

$$= \frac{K_1 r_2}{r_1 K_2} z_m (p_1 r_2 - p_2 r_1)$$

ecuación que, simplificada, da:

$$\frac{z_x}{z_m} c_x \left( -\frac{z_m}{z_x} + 1 \right) - \frac{n_0 K \alpha}{z_m (1 + \alpha)} c_x \frac{z_m}{z_x} = \left[ \begin{array}{c} r_2 \\ -\frac{K_1}{r_1} \\ K_2 \end{array} \right] \frac{1}{p_1 r_2 - p_2 r_1}$$

Pese a la aparente complejidad de estas fórmulas, su aplicación resulta relativamente sencilla al recibir valores numéricos. A título de ejemplo, supongamos que las dos hidroxisales precipitadas simultáneamente tienen por fórmulas  $M_1 X_1 (OH)_1$  y  $M_2 X_1 (OH)_3$ , en dónde M es un metal divalente y X un anión monovalente. Las ecuaciones anteriores quedarían de la forma:

$$c_m \cdot c_x^2 = \frac{K_1^3}{K_2}$$

$$z_x c_x^3 - \frac{\alpha n_0}{1 + \alpha} c_x^2 - \frac{K_1^3}{K_2} z_m = 0$$

$$c_x^3 - \frac{\alpha n_0}{1 + \alpha} c_x^2 - K^3 = 0$$

Si  $n_0 = 1,5$  y  $\alpha = 0,75$  tendremos:

$$C_x^3 - \frac{3}{7} C_x^2 - 2 \frac{K_1^3}{K_2} = 0$$

En el caso de que las hidroxisales precipitadas tuvieron por fórmulas  $M_4X_1(OH)_6$  y  $M_5X_1(OH)_8$ , en las que  $M$  es un metal divalente y  $X$  un anión divalente tendríamos:

$$C_m^2 \cdot C_x^2 = \left( \frac{K_1^4}{K_2^3} \right)^2 \text{ equivalente a } C_m \cdot C_x = \frac{K_1^4}{K_2^3}$$

$$y \quad Z_x C_x^2 - \frac{\alpha n_0}{1 + \alpha} C_x - \frac{K_1^4}{K_2^3} Z_m = 0$$

Valores de  $\alpha$  en los que se inicia y termina la precipitación simultánea.

En el intervalo de precipitación simultánea las ecuaciones (II) y (III) que relacionan  $c_m$  y  $c_x$  con  $\alpha$  y con los subíndices de las fórmulas de hidroxisales, toman la forma:

$$C_m = \frac{n_0}{(1+\alpha)Z_m} \left[ 1 - Z_m \frac{p_1}{r_1} \alpha'_1 - Z_m \frac{p_2}{r_2} \alpha''_1 \right]$$

$$C_x = \frac{n_0}{(1+\alpha)Z_x} \left[ 1 - Z_x \frac{q_1}{p_1} \alpha'_1 - Z_x \frac{q_2}{p_2} \alpha''_1 \right]$$

En estas fórmulas :

Cuando  $\alpha'_1 = 0$ ,  $\alpha''_1 = \alpha_1$ , precipita únicamente la primera.

Cuando  $\alpha''_1 = \alpha_1$ ,  $\alpha'_1 = 0$ , precipita la segunda y no la primera.

La ecuación (VI) se verifica en todo el intervalo de precipitación simultánea. En el momento de iniciarse dicha precipitación  $\alpha''_1 = 0$  y  $\alpha'_1 = \alpha_1$  (o sea, igual a  $\alpha$  por convenio); entonces los valores de  $c_m$  y  $c_x$  se calculan por las ecuaciones (II) (III) referidas a la primera hidroxisal, y una vez sustituidos estos valores en la ecuación (VI) quedará:

$$\left[ \frac{(1 - z_m \frac{p_1}{r_1} - K\alpha_i)n_0}{z_m (1 + \alpha_i)} \right] (p_1 r_2 - p_2 r_1)$$

$$\left[ \frac{(1 - z_x \frac{q_1}{r_1} - K\alpha_i)n_0}{z_x (1 + \alpha_i)} \right] (q_1 r_2 - q_2 r_1) = \frac{K_1^{r_2}}{K_2^{r_1}}$$

resuelta ésta ecuación obtenemos el valor  $\alpha_i$  para el que se inicia la precipitación simultánea.

De análoga manera se calcula el valor de  $\alpha$  en que termina esta precipitación, valor al que llamaremos  $\alpha_f$ . Así pues, la ecuación (VI) tomaría, en este caso, el siguiente aspecto:

$$\left[ \frac{(1 - z_m - \frac{p_2}{r_2} K \alpha_f) n_0}{z_m (1 + \alpha_f)} \right]^{(p_1 r_2 - p_1 r_1)}$$

$$\left[ \frac{(1 - z_x - \frac{q_2}{r_2} K \alpha_f) n_0}{z_x (1 + \alpha_f)} \right]^{(q_1 r_2 - q_2 r_1)} = \frac{K_1^{r_2}}{K_2^{r_1}}$$

Mediante las dos últimas ecuaciones podemos calcular, respectivamente, los valores  $\alpha_i$ , ( $\alpha$  inicial) y  $\alpha_f$  ( $\alpha$  final), del intervalo en que tiene lugar la precipitación simultánea de dichas hidroxisales; para ello se precisa conocer los productos de solubilidad, las fórmulas de ambas hidroxisales y la normalidad  $n_0$  de la sal neutra de partida.

Supongamos, a modo de ejemplo, que las hidroxisales precipitadas simultáneamente tienen por fórmulas  $M_1 X_1(OH)_1$  y  $M_2 X_1(OH)_3$ , siendo M, metal divalente y X, anión monovalente. Las ecuaciones tomarían entonces la forma (siendo  $K = 1$ ):

Para  $\alpha_i$ ,

$$\frac{(1 - 2\alpha_i) n_0}{2(1 + \alpha_i)} \cdot \frac{(1 - \alpha_i)^2 n_0^2}{(1 + \alpha_i)^2} = \frac{K_1^3}{K_2}$$

y para  $\alpha_f$ :

$$\frac{(1 - \frac{4}{3}\alpha_f)n_0}{2(1 + \alpha_f)} \cdot \left[ \frac{(1 - \frac{1}{3}\alpha_f)n_0}{1 + \alpha_f} \right]^2 = \frac{K_1^3}{K_2}$$

Si se tratara de dos hidroxisales de fórmulas  $M_4X_1(OH)_6$  y  $M_5X_1(OH)_8$ , en que M sigue siendo un metal divalente, pero X es ahora un anión divalente, ambas ecuaciones tomarían la forma:

$$\text{para } \alpha_i \quad \frac{(1 - \frac{4}{3}\alpha_i)n_0}{2(1 + \alpha_i)} \cdot \frac{(1 - \frac{1}{3}\alpha_i)n_0}{2(1 + \alpha_i)} = \frac{K_1^4}{K_2^3}$$

$$\text{y para } \alpha_f \quad \frac{(1 - \frac{5}{4}\alpha_f)n_0}{2(1 + \alpha_f)} \cdot \frac{(1 - \frac{1}{4}\alpha_f)n_0}{2(1 + \alpha_f)} = \frac{K_1^4}{K_2^3}$$

Cálculo de  $\alpha_i'$  y  $\alpha_i''$ , fracciones de  $\alpha_i$ , que forman parte de cada una de las dos hidroxisales precipitadas.

En cada punto del intervalo de precipitación simultánea podemos conocer  $\alpha_i'$  y  $\alpha_i''$ , de dos maneras:

- 1ª) Por análisis del precipitado.
- 2ª) Por análisis de las aguas madres.

Sabemos que el precipitado está formado por dos fases, las dos hidroxisales, pero nosotros podemos asignarle, al conjunto de sustancias precipitadas, la fórmula de una hidroxisal hipotética  $M_pX_q(OH)_r$ , que constituyera una sola fase y cuya fórmula estuviera de acuerdo con

los porcentajes medios obtenidos al analizar el precipitado.

Como las dos hidroxisales precipitadas tienen fórmulas conocidas,  $M_{P_1} X_{q_1} (OH)_{r_1}$  y  $M_{P_2} X_{q_2} (OH)_{r_2}$ , se pueden establecer las siguientes ecuaciones (siendo  $m_1$  y  $m_2$  los moles precipitados de cada una de ellas):

$$m_1 P_1 + m_2 P_2 = \lambda \left( \frac{\% \text{ analizado de } M}{\text{Peso iónico de } M} \right)$$

$$m_1 q_1 + m_2 q_2 = \lambda \left( \frac{\% \text{ analizado de } X}{\text{Peso iónico de } X} \right)$$

$$m_1 r_1 + m_2 r_2 = \lambda \left( \frac{\% \text{ analizado de } OH}{\text{Peso iónico de } OH} \right)$$

en donde  $\lambda$  = Constante de proporcionalidad; de este sistema se deducen  $m_1$  y  $m_2$ .

Una vez conocidos  $m_1$  y  $m_2$ , se pueden calcular

$$\alpha'_1 \text{ y } \alpha''_1, \text{ ya que } \frac{\alpha'_1}{\alpha''_1} = -\frac{m_1 r_1}{m_2 r_2}$$

$$\text{y } \alpha'_1 + \alpha''_1 = \alpha_1 \quad \text{También se pueden comprobar los va-}$$

lores de  $c_m$  y  $c_x$  hallados; se obtiene:

$$c_m = \frac{(1 - z_m \frac{p}{r} - \alpha_1) n_0}{z_m (1 + \alpha)} \quad \text{y } c_x = \frac{(1 - z_x \frac{g}{r} - \alpha_1) n_0}{z_x (1 + \alpha)}$$

Recíprocamente, conocidos  $C_x$  ó  $C_m$ , por análisis de las aguas madres, podemos calcular  $\alpha_1'$  y  $\alpha_1''$  por medio de las siguientes expresiones:

$$\alpha_1' = \frac{r_1}{p_2 q_1 - q_2 p_1} \left[ \frac{r_2}{z_m z_x} + \frac{1+\alpha}{n_0} (q_2 C_m - p_2 C_x) \right]$$

$$\alpha_1'' = \frac{r_2}{p_1 q_2 - p_2 q_1} \left[ -\frac{r_1}{z_m z_x} + \frac{1+\alpha}{n_0} (q_1 C_m - p_1 C_x) \right]$$

Relación del número de moles de cada una de las dos hidroxisales existente en el precipitado.

Calculados los valores de  $\alpha_1'$  y  $\alpha_1''$  bien directamente, bien según se ha indicado en el párrafo anterior, y escribiendo las fórmulas de dos hidroxisales precipitadas simultáneamente como hicimos anteriormente,

$M_{p_1} X_{q_1} (OH)_{r_1}$  y  $M_{p_2} X_{q_2} (OH)_{r_2}$ , es evidente que, el número de moles  $m_1$  de la primera hidroxisal y el número de moles  $m_2$  de la segunda hidroxisal, vendrán dados por:

$$m_1 = \frac{\alpha_1' n_0 V_{sn}}{r_1}$$

$$m_2 = \frac{\alpha_1'' n_0 V_{sn}}{r_2}$$

siendo, como hasta ahora,  $n_0$  la normalidad de la sal neutra y  $V_{sn}$  el volumen que tomamos de ésta.

La relación entre ambos valores es:

$$R = \frac{m_1}{m_2} = \frac{\alpha_1' \cdot r_2}{\alpha_1'' \cdot r_1}$$

Dependencia de  $C_m$  y  $(OH^-)$  en el intervalo de precipitación simultánea de dos hidroxisales.

Anteriormente vimos que la condición para que dos hidroxisales precipiten simultáneamente es que sus productos de solubilidad se satisfagan al mismo tiempo, o sea:

$$C_m^{p_1} \cdot C_x^{q_1} \cdot (OH)^{r_1} = K_1 \quad \text{y} \quad C_m^{p_2} \cdot C_x^{q_2} \cdot (OH)^{r_2} = K_2$$

eliminando  $C_x$  de entre estas dos relaciones, resulta:

$$C_m^{(p_1 q_2 - p_2 q_1)} \cdot (OH)^{(r_1 q_2 - r_2 q_1)} = \frac{K_1^{q_2}}{K_2^{q_1}}$$

que equivale a:

$$C_m \cdot (OH)^{Z_m} = \left[ \frac{K_1^{q_2}}{K_2^{q_1}} \right]^{\frac{1}{p_1 q_2 - p_2 q_1}}$$

Tomando logaritmos, queda:

$$\log C_m = \frac{1}{p_1 q_2 - p_2 q_1} \log \frac{K_1^{q_2}}{K_2^{q_1}} - Z_m \cdot \log (OH^-)$$

cuya representación gráfica es una recta:

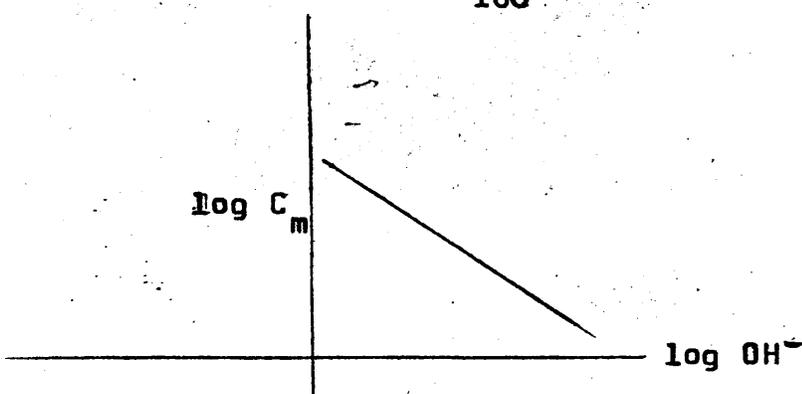


Fig. IV.2.

Dependencia de  $C_x$  y  $(OH^-)$  en la precipitación simultánea de dos hidroxisales.

De manera análoga a como hemos operado en el apartado anterior, si en las expresiones de los productos de solubilidad que nos dan las condiciones de precipitación:

$$C_m^{p_1} C_x^{q_1} (OH)^{r_1} = K_1$$

$$C_m^{p_2} C_x^{q_2} (OH)^{r_2} = K_2$$

eliminamos  $c_m$ , nos queda:

$$C_x^{(q_1 p_2 - q_2 p_1)} \cdot (OH)^{(r_1 p_2 - r_2 p_1)} = \frac{K_1^{p_2}}{K_2^{p_1}}$$

$$C_x \cdot (OH)^{-z_x} = \left[ \frac{K_1^{p_2}}{K_2^{p_1}} \right] \frac{1}{q_1 p_2 - q_2 p_1}$$

Tomando logaritmos, resulta:

$$\log C_x = z_x \log (\text{OH}^-) + \frac{1}{q_1 p_2 - q_2 p_1} \log \left[ \frac{K_1^{p_2}}{K_2^{p_1}} \right]$$

cuya representación gráfica es una recta de la forma:

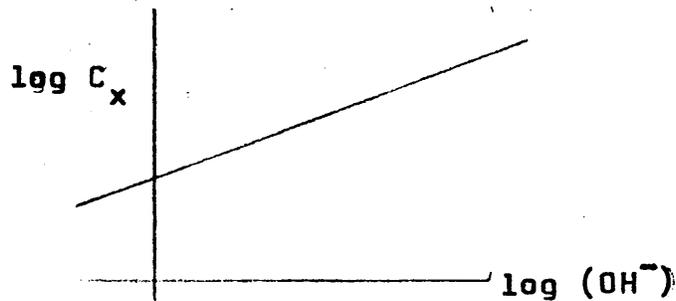
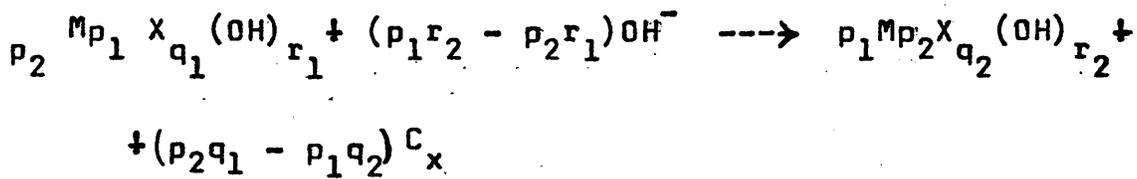


Fig. IV.3

Por otra parte, si suponemos que la hidroxisal

$M_{p_2} X_{q_2} (\text{OH})_{r_2}$  se engendra por evolución de la  $M_{p_1} X_{q_1} (\text{OH})_{r_1}$

según la reacción,



y calculamos la constante de este equilibrio heterogéneo,

dicha constante resulta ser:

$$K = \frac{C_x^{(p_2 q_1 - p_1 q_2)}}{\text{OH}^{(p_1 r_2 - p_2 r_1)}} = C_x^{(p_2 q_1 - p_1 q_2)} \cdot \text{OH}^{(r_1 p_2 - r_2 p_1)} = \frac{K_1^{p_2}}{K_2^{p_1}}$$

Así queda enlazada la constante del proceso de transformación de una en otra hidroxisal, con los productos de solubilidad de ambas.

c) Precipitación simultánea de una hidroxisal y del hidróxido correspondiente.

Habíamos visto en III-2 que en los últimos puntos se recogía una mezcla de hidroxisal e hidróxido; es decir, se originaba una precipitación simultánea que vamos a interpretar.

Al igual que en la precipitación exclusiva de una hidroxisal o en la simultánea de dos hidroxisales, - distinguiremos dos casos:

$$\alpha = \alpha_1 \quad \text{y} \quad \alpha = \alpha_1 + \alpha_2$$

También aquí resulta obvio que, cuando exista variación del pH las fórmulas, deberán modificarse de la siguiente manera:

$$\alpha_1 = K\alpha \quad \text{y} \quad \alpha_2 = \alpha(1 - K)$$

siendo,

$$K = \frac{1}{\alpha} \left[ \alpha - \frac{1 + \alpha}{n_0} (10^{\text{pH}} - 1) 10^{-14 + \text{pH}_{\text{inicial}}} \right]$$

También aquí, como en el caso b) llamamos  $\alpha''_1$  a la fracción de  $\alpha$  que precipita como hidroxisal y

$\alpha_1'''$  a la fracción que precipita como hidróxido; es decir:  $\alpha_1 = \alpha_1'' + \alpha_1'''$ .

Por consideraciones análogas a las que hicimos cuando se estudió la precipitación de una hidroxisal como fase única, llegamos a la fórmula siguiente:

$$Z_x C_x - Z_m C_m = \frac{\alpha n_o}{1 + \alpha}$$

que resulta idéntica a la (V'). Como en este caso el precipitado está constituido por dos fases, hidroxisal e hidróxido, podemos hacer intervenir las  $\alpha_1''$  y  $\alpha_1'''$ , ya definidas, con lo cual queda la fórmula anterior de esta manera:

$$Z_x C_x - Z_m C_m = \frac{n_o}{1 + \alpha} (\alpha_1'' + \alpha_1''') K$$

Condiciones de precipitación simultánea.-

En este caso, para que precipiten simultáneamente la hidroxisal de fórmula  $M_{p_2} X_{q_2} (OH)_{r_2}$  y el hidróxido correspondiente, de fórmula  $M_{p_3} (OH)_{r_3}$ , han de cumplirse:

$$C_m^{p_2} \cdot C_x^{q_2} (OH)^{r_2} = K_2 \text{ y } C_m^{p_3} (OH)^{r_3} = K_3$$

## Relación entre $C_m$ y $\alpha$

Si entre las anteriores condiciones de precipitación simultánea eliminamos (OH), resulta:

$$C_m (p_2 r_3 - p_3 r_2) C_x q_2 r_3 = \frac{K_2 r_3}{K_3 r_2}$$

Pero de la (I) deducimos que,

$$r_3 p_2 - r_2 p_3 = -\frac{Z_x}{Z_m} q_2 r_3$$

Sustituyendo, queda:

$$C_m \cdot \frac{Z_x}{Z_m} \cdot C_x = \left[ \frac{K_2 r_3}{K_3 r_2} \right] \frac{1}{q_2 r_3}$$

Entre esta ecuación y la (V) podemos eliminar  $C_x$ .

$$C_m \cdot \frac{Z_x}{Z_m} \cdot \frac{1}{Z_x} \left[ C_m Z_m + \frac{n_0 K \alpha}{1 + \alpha} \right] = \left[ \frac{K_2 r_3}{K_3 r_2} \right] \frac{1}{q_2 r_3}$$

Fórmula que, desarrollada, queda así:

$$\frac{Z_x}{Z_m} C_m \left( \frac{Z_x}{Z_m} + 1 \right) + \frac{1}{Z_x} \cdot \frac{n_0 K \alpha}{1 + \alpha} C_m \cdot \frac{Z_x}{Z_m} = \left[ \frac{K_2 r_3}{K_3 r_2} \right] \frac{1}{q_2 r_3}$$

La expresión anterior nos permite anticipar el valor que debe tener  $C_m$  para cada  $\alpha$ , cuando se conocen los productos de solubilidad de la hidroxisal y el hidróxido.

Relación entre  $C_x$  y  $\alpha$  .-

Por una parte hemos visto que:

$$Z_x C_x - Z_m C_m = \frac{n_o K \alpha}{1 + \alpha}$$

Por otra parte, la condición de precipitación simultánea eliminando  $OH^-$  puede expresarse como:

$$C_m C_x \frac{Z_m}{Z_x} = \left[ \frac{K_2 r_3}{K_3 r_2} \right] \frac{1}{q_2 r_3} \cdot \frac{Z_m}{Z_x}$$

Si entre las anteriores ecuaciones eliminamos  $C_m$ , nos queda:

$$C_x \frac{Z_m}{Z_x} \left[ \frac{C_x Z_x}{Z_m} - \frac{n_o K \alpha}{1 + \alpha} \cdot \frac{1}{Z_m} \right] = \left[ \frac{K_2 r_3}{K_3 r_2} \right] \frac{1}{q_2 r_3} \cdot \frac{Z_m}{Z_x}$$

o bien,

$$\frac{z_x}{z_m} \cdot C_x \left( \frac{z_m}{z_x} + 1 \right) - \frac{1}{z_m} \frac{n_0 K \alpha}{1 + \alpha} C_x \frac{z_m}{z_x} - \left[ \frac{K_2 r_3}{K_3 r_2} \right] \frac{1}{q_2 r_3} \cdot \frac{z_m}{z_x} = 0$$

Valores de  $\alpha$  en que se inicia y termina la precipitación simultánea,-

En el intervalo de precipitación simultánea de la hidroxisal y el hidróxido, las ecuaciones (II) y (III) se transforman en:

$$C_m = \frac{n_0}{z_m (1 + \alpha)} \left[ 1 - z_m \frac{p_2}{r_2} \alpha^{\text{II}} - z_m \frac{p_3}{r_3} \alpha^{\text{III}} \right]$$

$$C_x = \frac{n_0}{z_x (1 + \alpha)} \left[ 1 - z_x \frac{q_2}{r_2} \alpha^{\text{I}} \right]$$

ya que para el caso del hidróxido, tenemos,  $q_3 = 0$

Sustituyendo en la condición de precipitación simultánea,

$$C_x \cdot C_m \frac{z_x}{z_m} = \left[ \frac{K_2 r_3}{K_3 r_2} \right] \frac{1}{q_2 r_3}$$

resulta:

$$\frac{n_0}{z_x(1 + \alpha_1)} \left[ 1 - z_x \frac{q_2}{r_2} \alpha_1^{II} \right] \left[ \frac{n_0}{z_m(1 + \alpha_1)} \left( 1 - z_m \frac{p_2}{r_2} \alpha_1^{II} - z_m \frac{p_3}{r_3} \alpha_1^{III} \right) \right] \frac{z_x}{z_m} = \left[ \frac{r_3}{k_2} \right] \frac{1}{q_2 r_2}$$

Cuando  $\alpha_1^{III} = 0$  y  $\alpha_1^{II} = \alpha_1$ , precipita únicamente la hidroxisal.

El comienzo de la precipitación simultánea se obtiene resolviendo la ecuación en  $\alpha_i$  :

$$\frac{n_0}{z_x(1 + \alpha_i)} \left[ 1 - z_x \frac{q_2}{r_2} \alpha_i \right] \left[ \frac{n_0}{z_m(1 + \alpha_i)} \left( 1 - z_m \frac{p_2}{r_2} \alpha_i \right) \right] \frac{z_x}{z_m} = \frac{1}{q_2 r_3}$$

$$= \left[ \frac{r_3}{k_2} \right] \frac{1}{q_2 r_3}$$

Esta ecuación no resulta en la práctica demasiado complicada, ya que al recibir valores numéricos suele quedar de segundo o tercer grado.

A título de ejemplo vamos a considerar dos casos particulares:

Supongamos que la hidroxisal sea la  $M_2X(OH)_3$  y el hidróxido  $M(OH)_2$ , cuyos productos de solubilidad respectivos son  $K_2$  y  $K_3$ ; las ecuaciones correspondientes tomarían la forma:

$$\frac{n_0}{1 + \alpha_i} \left[ 1 - \frac{1}{3} \alpha_i \right] \left[ \frac{n_0}{2(1 + \alpha_i)} \left( 1 - \frac{4}{3} \alpha_i \right) \right]^{1/2} =$$

$$= \left[ \frac{K_2}{K_3} \right]^{1/3} = k$$

si  $n_0 = 1$ , queda:

$$(2k^2 + \frac{4}{27}) \alpha_i^3 + (6k^2 - 1) \alpha_i^2 + (6k^2 + 2) \alpha_i + 2k^2 - 1 = 0$$

Si consideramos el caso de una hidroxisal de fórmula  $M_4X(OH)_6$  (X ahora divalente) y del hidróxido  $M(OH)_2$ , tendremos, para  $\alpha_i$ :

$$\frac{n_0}{2(1 + \alpha_i)} \left[ 1 - \frac{1}{3} \alpha_i \right] \left[ \frac{n_0}{2(1 + \alpha_i)} \left( 1 - \frac{4}{3} \alpha_i \right) \right] =$$

$$= \left[ \frac{k_2^2}{k_3^6} \right]^{1/2} = k$$

Si tomamos para  $n_0$  el valor  $n_0 = 1$ , se obtiene la siguiente ecuación de segundo grado:

$$\left( 4K + \frac{4}{9} \right) \alpha^2 + \left( 8K - \frac{5}{3} \right) \alpha + 4K = 0$$

ecuación que, una vez resuelta, nos da el valor de  $\alpha_i$ .

Relación del número de moles de hidroxisal e hidróxido

en el precipitado, durante la precipitación simultánea.

Al igual que cuando se precipitaban dos hidroxisales, los valores de  $\alpha_1^{II}$  y  $\alpha_1^{III}$  pueden calcularse a partir del análisis del precipitado o del análisis de las aguas madres. Las fórmulas del precipitado son:

$M_{P_2} X_{q_2} (OH)_{r_2}$ , para la hidroxisal y

$M_{P_3} (OH)_{r_3}$ , para el hidróxido.

Entonces queda:

$$m_2 p_2 + m_3 p_3 = \lambda \left( \frac{\% \text{ analizado de } M}{\text{Peso iónico de } M \frac{Z_m}{Z_x}} \right)$$

$$m_2 q_2 = \lambda \left( \frac{\% \text{ analizado de } X}{\text{Peso iónico de } X} \right)$$

$$m_2 r_2 + m_3 r_3 = \lambda \left( \frac{\% \text{ analizado de } OH^-}{\text{Peso iónico de } OH^-} \right)$$

Una vez conocidos  $m_2$  y  $m_3$  se pueden calcular  $\alpha_1''$  y  $\alpha_1'''$ , a partir de

$$\alpha_1'' + \alpha_1''' = \alpha_1 \quad \text{y} \quad \frac{\alpha_1''}{\alpha_1'''} = \frac{m_2 r_2}{m_3 r_3}$$

Los valores de  $c_x$  y  $c_m$  quedan igual que en el caso de las dos hidroxisales y, entonces, pueden obtenerse  $\alpha_1''$  y  $\alpha_1'''$  en función de  $c_x$  y  $c_m$  a partir de las expresiones:

$$\alpha_1'' = \frac{r_2}{p_3 q_2} \left[ \frac{r_3}{Z_m Z_x} - \frac{1 + \alpha}{n_o} p_3 c_x \right]$$

$$\alpha_1''' = - \frac{r_3}{p_3 q_2} \left[ \frac{r_2}{Z_m Z_x} + \frac{1 + \alpha}{n_o} (q_2 c_m - p_2 c_x) \right]$$

Análogamente,  $m_2 = \frac{\alpha_1^4 V_{sn} n_o}{r_2}$  y  $m_3 = \frac{\alpha_1^{11} V_{sn} n_o}{r_3}$

Asimismo, la relación R queda de esta forma:

$$R = \frac{m_2}{m_3} = \frac{\alpha_1^{11} r_3}{\alpha_1^{11} r_2}$$

Dependencia de  $C_x$  y  $(OH^-)$  en el intervalo de precipitación simultánea.-

Si entre las dos expresiones que se han de cumplir simultáneamente en el intervalo de precipitación simultánea,

$$C_m^{p_2} C_x^{q_2} (OH)^{r_2} = K_2$$

$$y C_m^{p_3} (OH)^{r_3} = K_3$$

eliminamos  $c_m$ , tendremos:

$$C_x^{q_2 p_3} (OH)^{(r_2 p_3 - r_3 p_2)} = \left[ \frac{K_2^{p_3}}{K_3^{p_2}} \right] \text{ pero como } r_2 p_3 - r_3 p_2 = -Z_x q_2 p_3$$

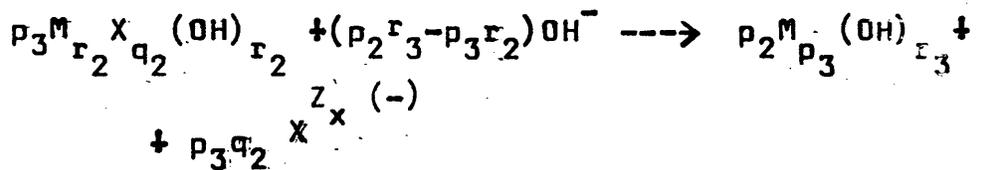
queda:

$$C_x (OH)^{-Z_x} = \left[ \frac{K_2^{p_3}}{K_3^{p_2}} \right] \frac{1}{q_2 p_3}$$

Despejando  $c_x$ , resulta:

$$C_x = \left[ \frac{K_2^{P_3}}{K_3^{P_2}} \right]^{\frac{1}{q_2 P_3}} \cdot (\text{OH}^-)^{Z_x}$$

Si suponemos que el hidróxido  $M_{P_3}(\text{OH})_{r_3}$  se forma por evolución de la hidroxisal  $M_{P_2}X_{q_2}(\text{OH})_{r_2}$  según la reacción,



La constante de este equilibrio heterogéneo, aplicando la ley de acción de masas, valdrá:

$$K = \frac{C_x^{P_3 q_2}}{(\text{OH}^-)^{(P_2 r_3 - P_3 r_2)}} = \left[ \frac{C_x}{(\text{OH}^-)^{Z_x}} \right]^{P_3 q_2}$$

La anterior constante está relacionada con los productos de solubilidad de la hidroxisal y del hidróxido, por:

$$K^{P_3 q_2} = \frac{C_x}{(\text{OH}^-)^{Z_x}} = \left[ \frac{K_2^{P_3}}{K_3^{P_2}} \right]^{\frac{1}{P_3 q_2}} \quad \text{o sea: } K = \frac{K_2^{P_3}}{K_3^{P_2}}$$

Dependencia de  $c_m$  y  $(\text{OH}^-)$  en el intervalo de precipitación simultánea.-

Como en el caso anterior, han de satisfacer simultáneamente los productos de solubilidad de la hidroxisal y del hidróxido, por:

sal  $M_{p_2} X_{q_2} (OH)_{r_2}$  y el hidróxido  $M_{p_3} (OH)_{r_3}$ ,

$$c_m^{p_2} c_x^{q_2} (OH)^{r_2} = K_2$$

$$c_m^{p_3} (OH)^{r_3} = K_3$$

De las ecuaciones anteriores se puede poner fácilmente de manifiesto que la relación existente entre la de  $c_m$  y la de  $OH^-$  es precisamente la expresión del producto de solubilidad del hidróxido. El que exista precipitación simultánea o no, depende, entonces, de los valores de  $c_x$ .

#### B.- METODO DE SOLUCIONES CON DISTINTA NORMALIDAD

Es frecuente encontrar en la bibliografía experiencias en las que se sigue este método operatorio consistente, como se ha dicho, en añadir diferentes porcentajes de sosa a una misma disolución de la sal neutra. Para ello se preparan series de distintas concentraciones de sal neutra; todos los frascos de la misma serie tienen la misma normalidad:  $n_0$ .

A continuación se prepara una solución nodriza de sosa de normalidad conocida.

A cada uno de los recipientes de cada serie se añaden, posteriormente, porcentajes determinados de la so-

lución de sosa.

Tiene la ventaja este método de que no es necesario manipular excesivamente la sosa, con lo que se evitan errores y riesgos de contaminación; en cambio, como veremos, complica los cálculos.

Dada la frecuencia con que se emplea el método de soluciones de distinta normalidad pasamos a estudiar la forma que en él adoptan las ecuaciones generales.

En esta técnica operatoria mantenemos los mismos condicionantes que en el método anterior. La diferencia radica en que las normalidades  $n_o$  de la sal neutra y  $n_s$  de la sosa son diferentes.

La sal neutra de partida tiene, igual que antes, como fórmula,  $M_{p_o} X_{q_o}$ ; las hidroxisales, que en cada caso se forman, responden a la fórmula general  $M_{p_i} X_{q_i} (OH)_{r_i}$ .

La definición de  $\alpha$  se mantiene, valiendo esta relación:

$$\alpha = \frac{\text{Equivalentes de sosa}}{\text{Equivalentes de sal neutra}} = \frac{V_s \cdot n_s}{V_{sn} \cdot n_o}$$

Conviene, asimismo, definir  $\beta$  de la siguiente manera:

$$\beta = \frac{\text{Volumen de sosa}}{\text{Volumen de sal neutra}} = \frac{V_s}{V_{sn}}$$

tendremos, entonces, que el volumen total será

$$V_T = V_{sn} + V_s = V_{sn} + \beta V_{sm} = V_{sn} (1 + \beta)$$

En esta ocasión se considerarán los mismos casos que vimos en la curva de precipitación cuando estudiamos el método anterior; es decir:

- a) Precipitación exclusiva de una hidroxisal
- b) Precipitación simultánea de dos hidroxisales
- c) Precipitación de hidroxisal e hidróxido.

b) Precipitación exclusiva de una hidroxisal

La ecuación (I) queda invariante

$$Z_m p = Z_x q + r$$

En cambio, las ecuaciones (II) y (III) adoptan en este caso, más general, las formas siguientes:

$$C_m = \frac{(1 - Z_m \frac{p}{r} K \alpha) n_o}{Z_m (1 + \beta)} \quad [ \text{II}'' ]$$

$$C_x = \frac{(1 - Z_x \frac{q}{r} K \alpha) n_o}{Z_x (1 + \beta)} \quad [ \text{III}' ]$$

La ecuación (IV') por la que se relacionan p, q, r, con las concentraciones analíticas, adopta la forma:

$$Z_x C_x \left( \frac{n_s}{n_o} - Z_m \frac{p}{r} K + 1 \right) = Z_m C_m \left( \frac{n_s}{n_o} - Z_x \frac{q}{r} K + 1 \right) + n_s K [ \text{IV}'' ]$$

Análogamente, la ecuación (V') se escribirá así:

$$Z_x C_x = Z_m C_m + \frac{n_o K \alpha}{1 + \beta} [V'' - a]$$

o bien, sustituyendo  $\alpha$  por la expresión:

$$\alpha = -\frac{n_s}{n_o} \beta$$

resulta, en definitiva:

$$Z_x C_x = Z_m C_m + \frac{n_s K \beta}{1 + \beta} [V'' - b]$$

b) Precipitación simultánea de dos hidroxisales.

Como en el método anterior, la condición de precipitación simultánea consiste en que se satisfagan los dos productos de solubilidad al mismo tiempo:

$$C_m^{p_1} C_x^{q_1} (OH)^{r_1} = K_1$$

$$C_m^{p_2} C_x^{q_2} (OH)^{r_2} = K_2$$

Eliminando (OH), resulta:

$$\frac{Z_x}{Z_m} C_x = \left[ \frac{K_1^{r_2}}{K_2^{r_1}} \right]^{\frac{1}{q_1 r_2 - q_2 r_1}}$$

Por otra parte, se ha de cumplir la ecuación (V'' - a)

$$Z_x C_x = Z_m C_m + \frac{n_o K \alpha}{1 + \beta}$$

De estas dos deducimos la relación entre  $c_m$  y  $\alpha$ , que puede expresarse de la forma:

$$\frac{Z_m}{Z_x} C_m + 1 - \frac{Z_x}{Z_m} + \frac{Z_x}{Z_m} = \left[ \begin{array}{c} r_2 \\ K_1 \\ \frac{1}{K_2 r_1} \end{array} \right] \frac{1}{q_1 r_2 - q_2 r_1}$$

De forma análoga deducimos, para la relación  $c_x$  y  $\alpha$ , la expresión:

$$\frac{Z_x}{Z_m} C_x + 1 - \frac{Z_m}{Z_x} + \frac{Z_m}{Z_x} = \left[ \begin{array}{c} r_2 \\ K_1 \\ \frac{1}{K_2 r_1} \end{array} \right] \frac{1}{p_1 r_2 - q_2 r_1}$$

Las expresiones que nos permiten calcular los valores para las que empieza y termina la precipitación simultánea, adoptan, en este caso, las siguientes formas:

$$\left[ \frac{(1 - Z_m \frac{p_1}{r_1} - K \alpha_i)^{n_o}}{Z_m (1 + \frac{n_o}{n_s} \alpha_i)} \right] \left[ \frac{(1 - Z_x \frac{q_1}{r_1} - K \alpha_i)^{n_o}}{Z_x (1 + \frac{n_o}{n_s} \alpha_i)} \right] = \frac{Z_m}{Z_x}$$

$$= \left[ \frac{K_1 r_2}{K_2 r_1} \right] \frac{1}{p_1 r_2 - p_2 r_1}$$

$$\left[ \frac{(1 - z_m \frac{p_2}{r_2} K \alpha_f) n_0}{z_m (1 + \frac{n_0}{n_s} \alpha_f)} \right] \left[ \frac{(1 - z_x \frac{q_2}{r_2} K \alpha_f) n_0}{z_x (1 + \frac{n_0}{n_s} \alpha_f)} \right] \frac{z_m}{z_x} =$$

$$= \left[ \frac{K_1 r_2}{K_2 r_1} \right] \frac{1}{p_1 r_2 - p_2 r_1}$$

Los valores  $\alpha_1'$  y  $\alpha_1''$ , según los cuales la fracción  $\alpha_1$  que pasa al precipitado, se distribuye entre las dos hidroxisales puede calcularse en función de las concentraciones de  $c_m$  y  $c_x$ , mediante las expresiones:

$$\alpha_1' = \frac{r_1}{p_2 q_1 - p_1 q_2} \left[ \frac{r_2}{z_m z_x} + \frac{1 + \beta}{n_0} (q_2 c_m - p_2 c_x) \right]$$

$$\alpha_1'' = \frac{r_2}{p_1 q_2 - p_2 q_1} \left[ \frac{r_1}{z_m z_x} + \frac{1 + \beta}{n_0} (q_1 c_m - p_1 c_x) \right]$$

c) Precipitación simultánea de una hidroxial y el hidróxido correspondiente.

En este apartado vamos a estudiar la precipitación simultánea de una hidroxial  $M_{p_2} X_{q_2} (OH)_{r_2}$  y del hidróxido  $M_{p_3} (OH)_{r_3}$ . De acuerdo con lo expuesto en el apartado c) del método de las soluciones equinormales, podemos considerar este tipo de precipitación simultánea como un caso particular de la precipitación simultánea, por analogía, las ecuaciones correspondientes, pues basta para ello hacer  $q_3 = 0$ . En aras de la brevedad, omitimos los cálculos y las fórmulas a partir de ellos obtenidas.

C. METODO DEL VOLUMEN FIJO

La complejidad de las ecuaciones en  $\alpha$  o en  $\beta$  que se plantean en los dos métodos anteriores nos llevan a considerar un método de precipitación que llamamos de "volumen fijo" en el cual no es necesario tener en cuenta

factores de dilución  $-\frac{1}{1+\alpha}$  ó  $-\frac{1}{1+\beta}$ .

Como su nombre indica, este método consiste en llevar todos los ensayos al mismo volumen final. Para ello se toman cantidades iguales de una misma solución de sal neutra; a estos volúmenes se añaden volúmenes iguales de

soluciones de sosa de distinta concentración. En definitiva, se consigue un mismo volumen final en todos los casos pero distintos valores, que pueden ser preestablecidos, para la variable  $\alpha$ .

Antes de estudiar este método diremos que se mantienen los mismos condicionamientos y que vamos a seguir el mismo orden expositivo de los métodos anteriores.

a) Precipitación exclusiva de una hidroxisal

Las ecuaciones (II) y (III), que relacionan  $c_m$  y  $c_x$  con los valores de  $\alpha$ , quedan para el caso más general:

$$c_m = \frac{(1 - z_m \frac{p}{r} - K\alpha)n_0}{z_m} \quad (\text{II}''')$$

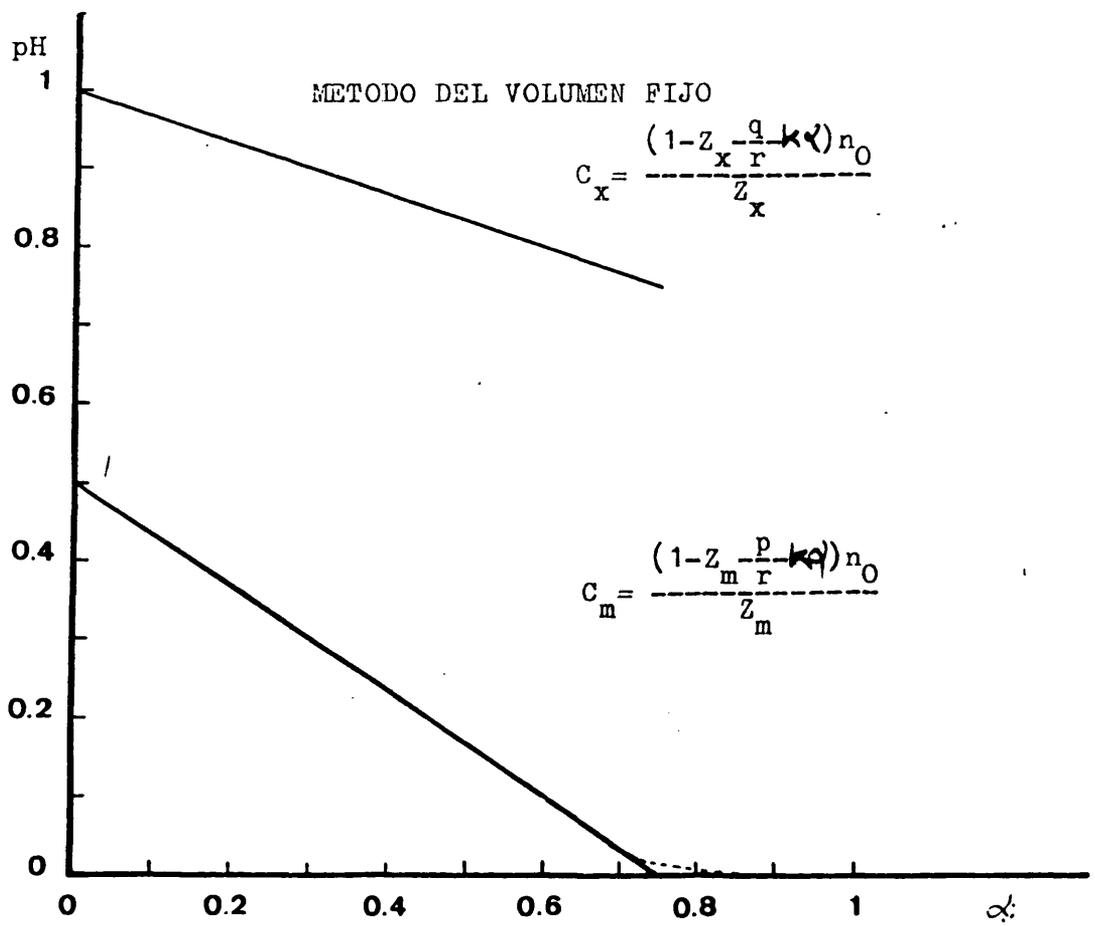
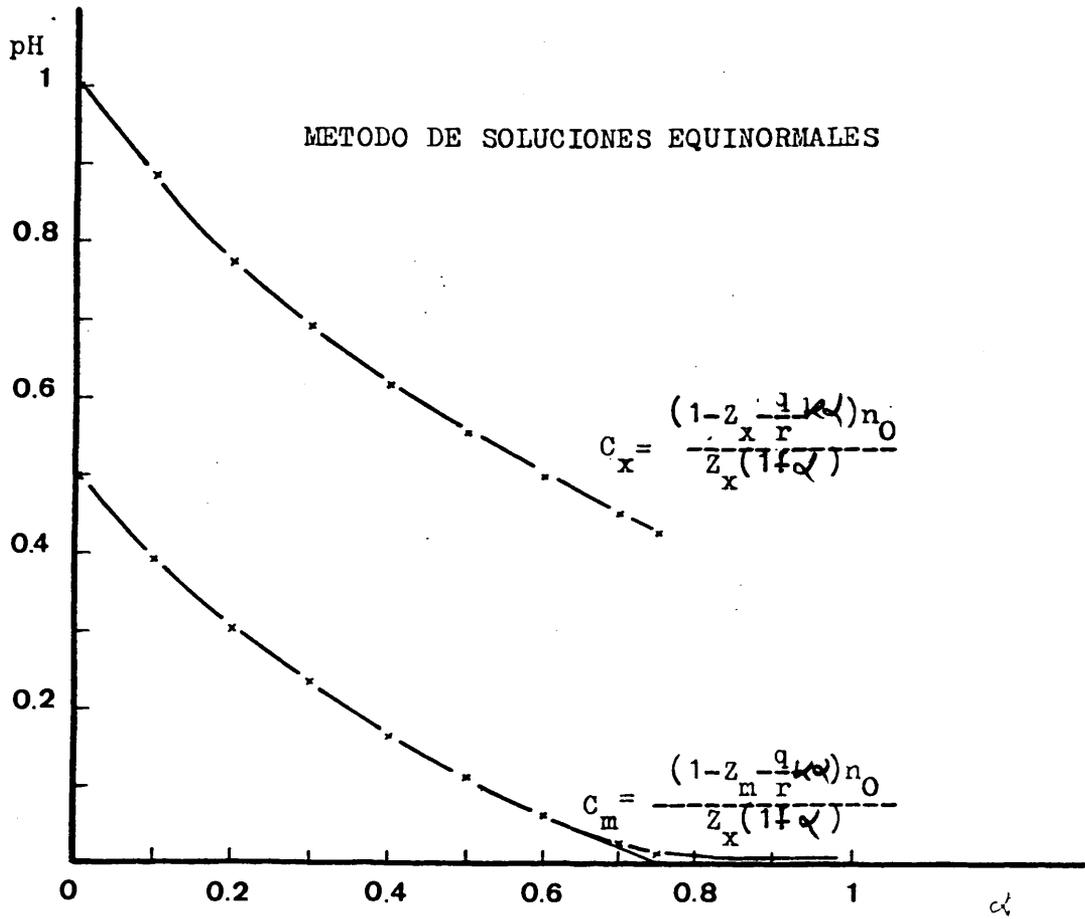
$$c_x = \frac{(1 - z_x \frac{g}{r} - K\alpha)n_0}{z_x} \quad (\text{III}''')$$

cuyas representaciones gráficas  $c_x = f(\alpha)$  y  $c_m = \psi(\alpha)$  poseen la ventaja de ser líneas rectas.

Por otra parte, la ecuación (IV) quedaría:

$$\frac{p}{r} c_x - \frac{g}{r} c_m = \frac{n_0}{z_x z_m} \quad (\text{IV}''')$$

que también es una recta; esta ecuación nos relaciona las



concentraciones analíticas de las aguas madres con la fórmula del precipitado.

La ecuación (V), en este método, queda de la forma:

$$Z_x C_x = Z_m C_m + n_0 K \alpha \quad (V''')$$

b) Precipitación simultánea de dos hidroxisales

$$C_m \frac{Z_x}{Z_m} C_x = \left[ \begin{array}{c} r_2 \\ K_1 \\ \hline K_2 r_1 \end{array} \right] \frac{1}{q_1 r_2 - q_2 r_1}$$

La relación funcional entre  $c_m$  y  $\alpha$ , queda así:

$$\frac{Z_m}{Z_x} C_m \frac{Z_x}{Z_m} + 1 + \frac{n_0 K \alpha}{Z_x} C_m = \left[ \begin{array}{c} r_2 \\ K_1 \\ \hline K_2 r_1 \end{array} \right] \frac{1}{q_1 r_2 - q_2 r_1}$$

La relación entre  $c_x$  y  $\alpha$ , resulta ser:

$$\frac{Z_x}{Z_m} C_x \frac{Z_m}{Z_x} + 1 - \frac{n_0 K \alpha}{Z_m} C_x = \left[ \begin{array}{c} r_2 \\ K_1 \\ \hline K_2 r_1 \end{array} \right] \frac{1}{p_1 r_2 - p_2 r_1}$$

La precipitación simultánea se iniciará para el valor de que se obtenga de resolver la ecuación:

$$\left[ \frac{1}{Z_m} \left( 1 - Z_m \frac{p_2}{r_2} K(\alpha) n_0 \right) \right] \left[ \frac{1}{Z_x} \left( 1 - Z_x \frac{q_2}{r_2} K(\alpha) n_0 \right) \right] \frac{Z_m}{Z_x} = \left[ \begin{array}{c} r_2 \\ K_1 \\ \hline K_2 r_1 \end{array} \right] \frac{1}{p_1 r_2 - p_2 r_1}$$

Análogamente, el valor  $\alpha_f$ , final de la precipitación simultánea, se puede obtener de:

$$\left[ \frac{1}{z_m} - \left( 1 - z_m \frac{p_2}{r_2} K \alpha_f \right) n_o \right] \left[ \frac{1}{z_x} - \left( 1 - z_x \frac{q_2}{r_2} K \alpha_f \right) n_o \right] = \frac{z_m}{z_x} \frac{1}{p_1 r_2 - p_2 r_1} \begin{bmatrix} r_2 \\ K_1 \\ - \\ K_2 \\ r_1 \end{bmatrix}$$

Las fracciones  $\alpha_1'$  y  $\alpha_1''$ , en que se distribuye el valor  $\alpha_1$ , que pasa al precipitado para formar parte de cada una de las hidroxisales, puede calcularse en función de las concentraciones de las aguas madres mediante las fórmulas:

$$\alpha_1' = \frac{r_1}{p_2 q_1 - q_2 p_1} \left[ \frac{r_2}{z_m z_x} + \frac{1}{n_o} (q_2 c_m - p_2 c_x) \right]$$

$$\alpha_1'' = \frac{r_2}{p_1 q_2 - p_2 q_1} \left[ \frac{r_1}{z_m z_x} + \frac{1}{n_o} (q_1 c_m - p_1 c_x) \right]$$

c) Precipitación simultánea de una hidroxisal y del hidróxido correspondiente

La precipitación simultánea de una hidroxisal y del hidróxido correspondiente puede ser reducida a un caso particular de la precipitación de dos hidroxisales en el que una de ellas tiene de fórmula  $M_{p_3} X_{q_3} (OH)_{r_3}$ , siendo  $q_3 = 0$ .

## D) CASOS EN QUE LOS IONES FORMAN COMPLEJOS

En los apartados anteriores se ha supuesto - siempre que los iones de la sal neutra de partida no presentaban reacciones de complejación entre sí ni con los iones del medio.

Nos encontramos, pues, que en todos los casos hasta ahora estudiados, las concentraciones analíticas de los iones coinciden con las concentraciones reales - de los mismos; como valores de dichas concentraciones - se han tomado los correspondientes al equilibrio. En algunos casos puede resultar necesario multiplicar las concentraciones por los factores de actividad para pasarlas a las correspondientes actividades.

Vamos a considerar los dos casos más frecuentes de formación de complejos en las aguas madres:

1º Complejos formados entre el anión y el catión.

2º Complejos formados por el catión con los  $\text{OH}^-$ .

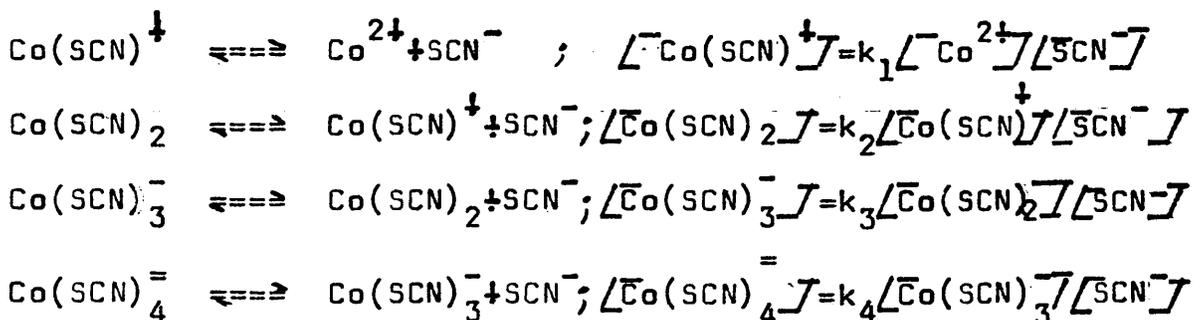
### 1º.- Complejos formados entre el anión y el catión

Lógicamente, cuando entre el anión y el catión se forman complejos, ocurre que las concentraciones analíticas no coinciden con las reales. Es preciso, enton-

ces, deducir las concentraciones reales que deben aplicarse a las ecuaciones generales que así lo requieran.

El cálculo se realiza a partir de las concentraciones analíticas y de las constantes de equilibrio de los procesos de complejación que se producen en las aguas madres.

A título de ejemplo generalizable vamos a estudiar el caso del propio  $(\text{SCN})_2\text{Co}$ . Cuando esta sal se disuelve, aparecen los siguientes equilibrios:



en dónde  $k$  son las constantes parciales.

Las concentraciones de las distintas especies disueltas se relacionan con las concentraciones analíticas del anión y del catión,  $C_{\text{SCN}^{-}}$  y  $C_{\text{Co}^{2\dagger}}$ , respectivamente, por medio de las ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned} C_{\text{SCN}^{-}} = & [\text{SCN}^{-}] + [\text{Co}(\text{SCN})^{\dagger}] + 2[\text{Co}(\text{SCN})_2] + 3[\text{Co}(\text{SCN})_3^{-}] \\ & + 4[\text{Co}(\text{SCN})_4^{-}] \end{aligned}$$

$$C_{\text{Co}^{2+}} = [\text{Co}^{2+}] + [\text{Co(SCN)}^+] + [\text{Co(SCN)}_2] + [\text{Co(SCN)}_3^-] +$$

$$+ [\text{Co(SCN)}_4^{2-}]$$

Sustituyendo las concentraciones de cada una de las especies existentes por sus valores en función de  $[\text{Co}^{2+}]$  y de  $[\text{SCN}^-]$  y de las constantes globales,  $K$ , en las ecuaciones anteriores, quedarían de la forma:

$$C_{\text{SCN}^-} = [\text{SCN}^-] + (K_1[\text{SCN}^-] + 2K_2[\text{SCN}^-]^2 + 3K_3[\text{SCN}^-]^3 +$$

$$+ 4K_4[\text{SCN}^-]^4) [\text{Co}^{2+}]$$

$$C_{\text{Co}^{2+}} = (1 + K_1[\text{SCN}^-] + K_2[\text{SCN}^-]^2 + K_3[\text{SCN}^-]^3 + K_4[\text{SCN}^-]^4) [\text{Co}^{2+}]$$

Seguimos representando por  $C_{\text{SCN}^-}$  y  $C_{\text{Co}^{2+}}$  las concentraciones analíticas del anión y el catión respectivamente, que son valores conocidos y llamaremos provisionalmente  $x = [\text{SCN}^-]$  e  $y = [\text{Co}^{2+}]$ . Entonces se trata de resolver las ecuaciones simultáneas:

$$C_{\text{SCN}^-} = x + (K_1x + 2K_2x^2 + 3K_3x^3 + 4K_4x^4) y$$

$$C_{\text{Co}^{2+}} = (1 + K_1x + K_2x^2 + K_3x^3 + K_4x^4) y$$

o su ecuación recurrente:

$$\begin{aligned}
& C_{SCN^-} - (C_{SCN^-} \cdot K_1 - 1 - C_{Co^{2+}} \cdot K_1) x + (C_{SCN^-} \cdot K_2 - K_1 - 2C_{Co^{2+}} \cdot K_2) x^2 \\
& + (C_{SCN^-} \cdot K_3 - K_2 - 3C_{Co^{2+}} \cdot K_3) x^3 + (C_{SCN^-} \cdot K_4 - K_3 - 4C_{Co^{2+}} \cdot K_4) x^4 - \\
& - K_4 x^5 = 0
\end{aligned}$$

Para las constantes K se han adoptado los valores:

$$k_1 = 10,23; k_2 = 1,00; k_3 = 0,20; k_4 = 1,00$$

Elegidos, conforme nuestras condiciones de trabajo, de las tablas de Sillen y Martell (IV-1).

Aplicando estos valores y las concentraciones analíticas  $C_{SCN^-}$  y  $C_{Co^{2+}}$  de cada ensayo, se calculan x e y, En la figura IV.4. se hace una representación logarítmica de los valores que toman las concentraciones de las distintas especies químicas para una disolución 0,1 N de tiocianato de cobalto (II) en función del p/SCN<sup>-</sup>. En la figura IV.5 aparece la distribución de estas mismas especies también en función del p/SCN<sup>-</sup>.

Conviene advertir que las concentraciones reales deben aplicarse necesariamente, en vez de las analíticas, cuando en las precipitaciones simultáneas:

- 1º) Se establecen las condiciones generales de precipitación de dos hidroxisales o de una hidroxisal y el hidróxido.
- 2º) Se trata de relacionar  $C_x$  y  $C_m$ ,  $C_m$  y  $\alpha$  ó  $C_x$  y  $\alpha$ .
- 3º) Se calculan  $\alpha_i$  y  $\alpha_f$ , valores para los que se ini-

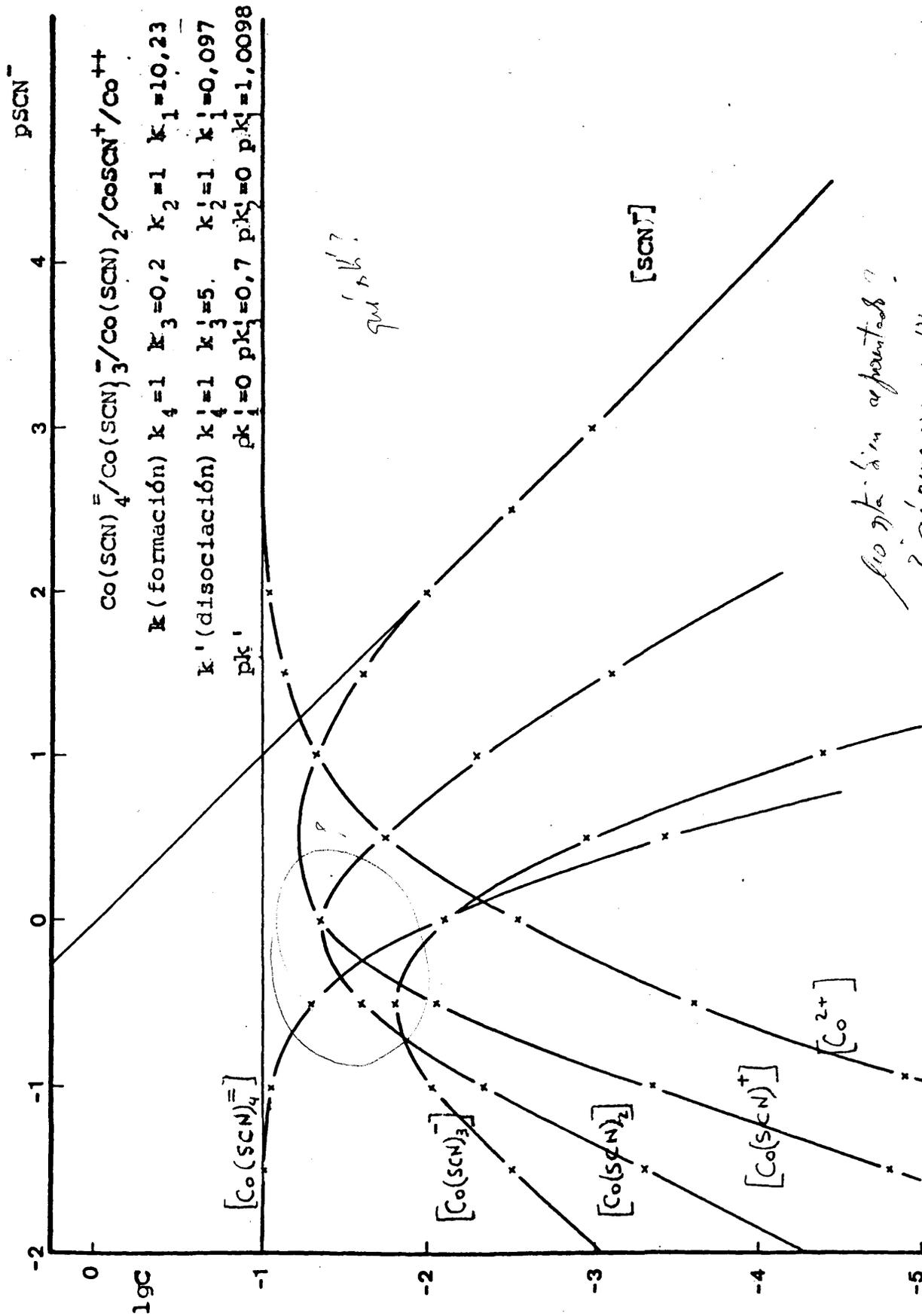


Figura IV.4

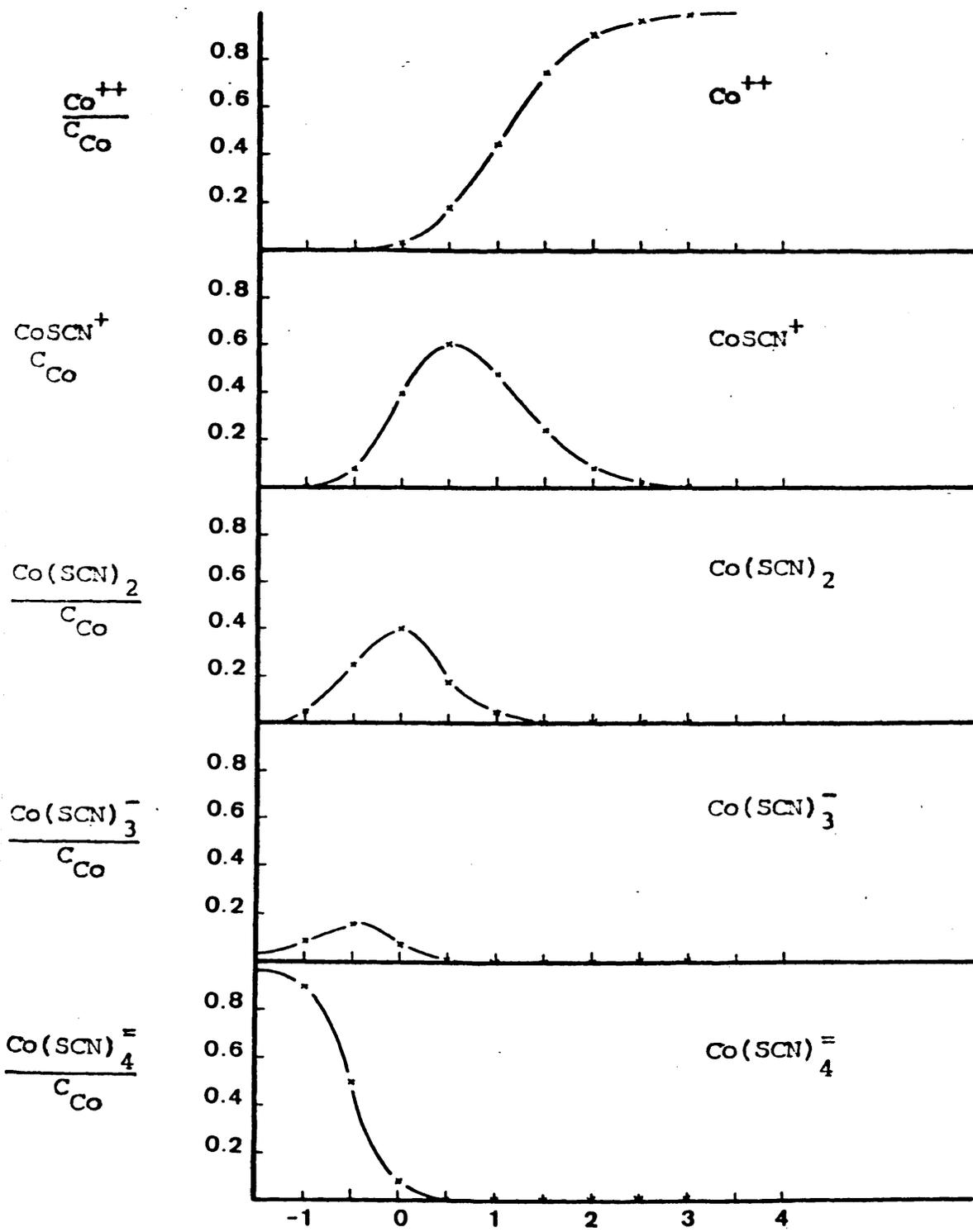


Figura IV. 5

cia y termina dicha precipitación simultánea.

4º) Se estudia la dependencia de  $C_m$  y OH ó de  $C_x$  y OH.

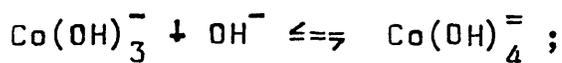
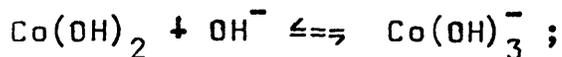
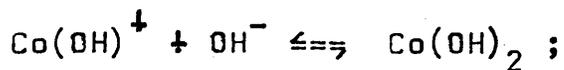
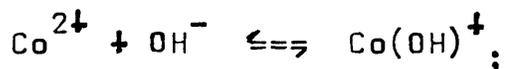
2º) Complejos formados por el catión con los  $(OH^-)$ .

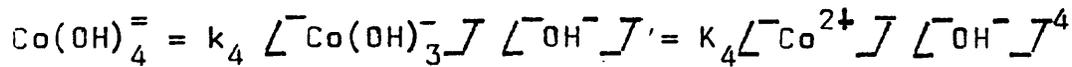
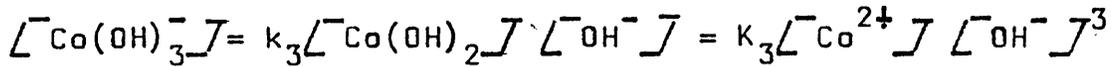
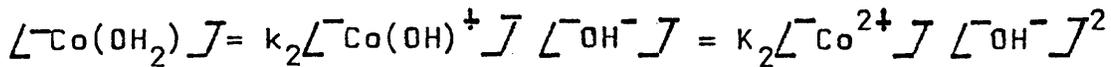
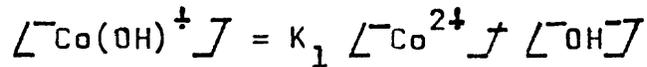
El catión puede formar con los  $OH^-$  complejos mononucleares y polinucleares. Concretamente el cobalto forma cuatro especies complejas mononucleares:

$Co(OH)^+$ ;  $Co(OH)_2$ ,  $Co(OH)_3^-$  y  $Co(OH)_4^{=}$ ; y existen dudas de identificación respecto de los polinucleares.

Vamos a estudiar, a título de ejemplo generalizable, la distribución de las distintas especies en función del pH.

Las posibles reacciones son:





Los valores de las constantes K, según Baes y Mesmer

(IV-2) son los siguientes:

$$K_1 = 10^{4,35} ; K_2 = 10^{9,2} ; K_3 = 10^{10,5} ; K_4 = 10^{10,7}$$

La concentración analítica del cobalto queda relacionada con la real mediante:

$$C_{\text{Co}^{2+}} = [\text{Co}^{2+}] + [\text{Co}(\text{OH})^+] + [\text{Co}(\text{OH})_2] + [\text{Co}(\text{OH})_3^-] + [\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}]$$

que equivale a:

$$C_{\text{Co}^{2+}} = [\text{Co}^{2+}] (1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_2 [\text{OH}^-]^2 + K_3 [\text{OH}^-]^3 + K_4 [\text{OH}^-]^4)$$

La distribución porcentual de las distintas especies se calcula análogamente a como se hizo cuando el ligando era el ión tiocianato. Su representación se realiza en la gráfica IV-6.

Este razonamiento es válido en tanto en cuanto no se presenten simultáneamente otras complejaciones.

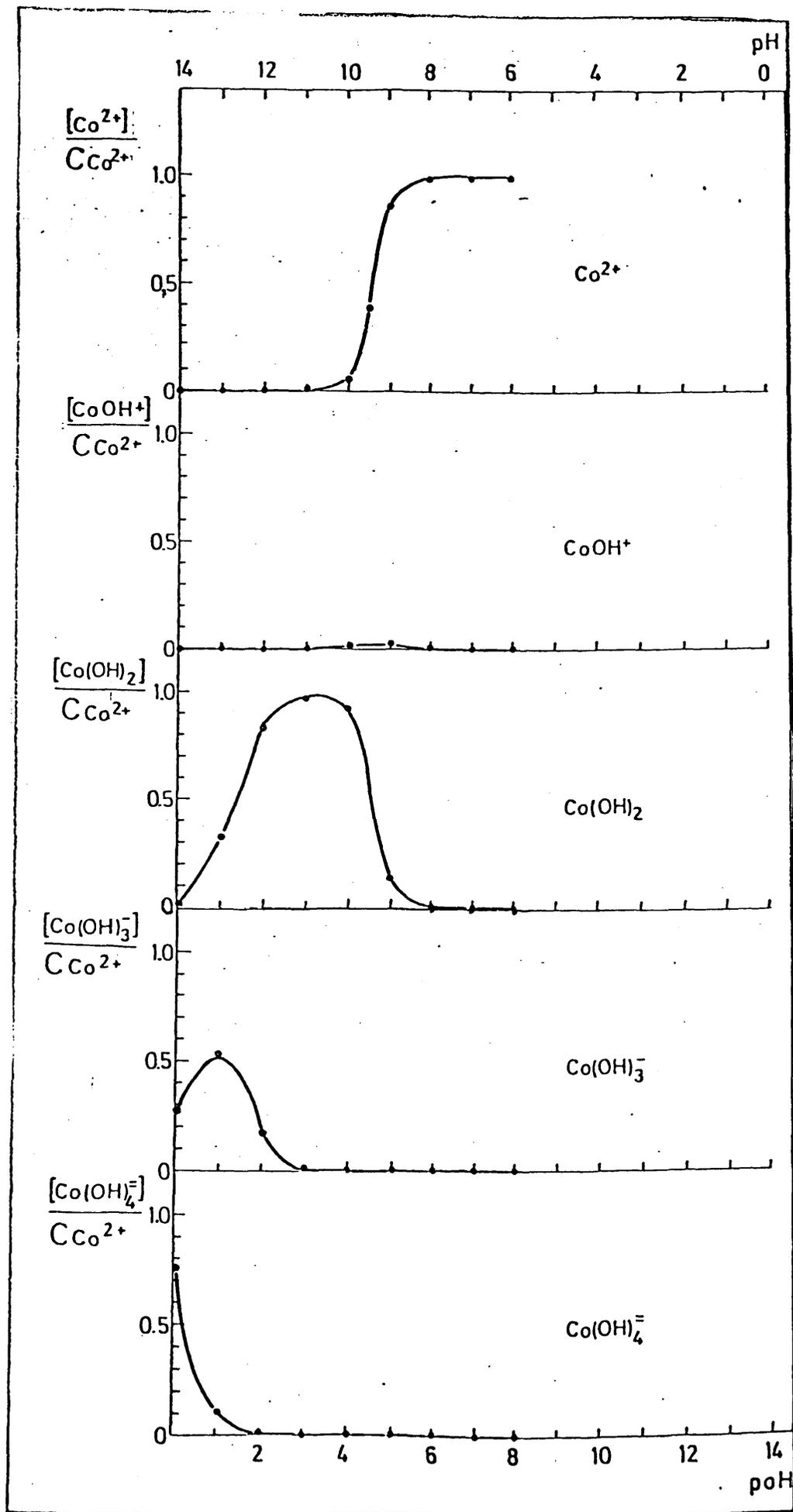


Figura IV.6

En el caso de que, además de los complejos con los  $\text{OH}^-$  se produzcan complejos entre el anión y el catión, hay que considerar simultáneamente los dos sistemas de ecuaciones.

E) APLICACION DE LAS FORMULAS ANTERIORES AL HIDROXITIO-  
 CIANATO DE COBALTO.

Con el método utilizado, soluciones equinormales, se pudo constatar que precipitaba inicialmente la hidroxisal  $\text{Co}_2(\text{SCN})_1(\text{OH})_3$  y que en las proximidades de  $\alpha = 0,75$  comienza la precipitación simultánea de dicha hidroxisal con su hidróxido  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

Durante la primera fase (precipitación de una sola especie química) las concentraciones teóricas, deducidas de las fórmulas (II) y (III), mostraron una gran coincidencia con las analíticas como puede verse en la tabla IV-1.

La fórmula (II) nos sirve, en primera aproximación, para acortar un valor máximo de  $\alpha$  por encima del cual no puede seguir precipitando esta hidroxisal, como fase única.

$$C_m = \frac{(1 - z_m - \frac{p}{r} \alpha) n_o}{z_m (1 + \alpha)}$$

puesto que  $C_m > 0$ , debe ser  $(1 - z_m - \frac{p}{r} \alpha) > 0$ ; de donde

$$\alpha < \frac{r}{z_m p}$$

expresión que, para la hidroxisal  $\text{Co}_2(\text{SCN})_1(\text{OH})_3$ , vale

$$\alpha < 0,75.$$

TABLA IV-1

Conc. disol. (equivalentes/litro)	$\alpha \cdot 100$	$C_x$ Calculado iones gr/l	$C_x$ Experimental iones gr/l	$C_m$ Calculado iones gr/l	$C$ Experimental iones gr/l
0`4	12,5	0`34088	0`340048	0`14710	0`1476
"	25	0`2936	0`2944	0`1066	0`1069
"	50	0`22266	0`2221	0`04446	0`04412
0`7	12`5	0`5965	0`5957	0`2529	0`2596
0`7	25	0`5138	0`5122	0`1867	0`1866
0`7	50	0`3896	0`3891	0`07788	0`07805
1	12`5	0`8522	0`8539	0`3704	0`3707
1	25	0`7340	0`7334	0`2667	0`2672
1	50	0`5566	0`5578	0`1111	0`1119

A lo largo de la precipitación exclusiva de la hidroxial, el cambio de pH es lo suficientemente pequeño - para considerar en todo el intervalo que  $k = 1$ .

Para el cálculo de  $\alpha_i$ , valor de  $\alpha$  para el que se inicia la precipitación simultánea, se precisa conocer, en primer lugar, los productos de solubilidad del hidróxido y de la hidroxial. El producto de solubilidad del hidróxido,  $2,0 \cdot 10^{-16}$ , se tomó de Pino y Varcárcel (IV.3); el de la hidroxial aparece calculado en IV-2, y tiene un valor de  $3,38 \cdot 10^{-14}$ . En segundo lugar ha de tenerse en cuenta, puesto que los iones forman complejos entre sí a las concentraciones de trabajo, la no coincidencia entre las concentraciones analíticas y las reales en las aguas madres. En definitiva, para calcular  $\alpha_i$  es necesario resolver previamente el sistema de ecuaciones

$$\frac{y \cdot x^2}{\frac{C}{m} \cdot x} = \frac{K_2^4}{K_3} = 1,43 \cdot 10^{-6}$$

$$y = [Ca^{2+}]$$

$$x = [CO_3^{2-}]$$

$$C_x = \frac{(1 - \frac{1}{3} \alpha) n_0}{1 + \alpha}$$

$$C_m = \frac{(1 - \frac{4}{3} \alpha) n_0}{2(1 + \alpha)}$$

$$C_x = x + (k_1 x + 2k_2 x^2 + 3k_3 x^3 + 4k_4 x^4) y$$

$$C_m = (1 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 x^3 + k_4 x^4) y$$

siendo  $x = [SCN^-]$ ;  $y = [Co^{2+}]$ ;  $k_1 = k_2 = 10,23$  y

$$k_3 = k_4 = 2,046.$$

$n_0$  puede valer 0,4; 0,7 ó 1N según sea la serie de experiencias y el valor de  $k_2/k_3$  ha sido corregido introduciendo los correspondientes factores de actividad.

Teniendo en cuenta los posibles complejos que a los pH de trabajo se forman con el catión, reacciones que han sido estudiadas en IV-1, apartado 0, obtenemos como valores de  $\alpha$  los siguientes:

$$\text{Para } n_0 = 0,4 \text{ N; } \alpha = 0,743$$

$$\text{Para } n_0 = 0,7 \text{ N; } \alpha = 0,743$$

$$\text{Para } n_0 = 1,0 \text{ N; } \alpha = 0,747$$

Finalmente, puede observarse en la gráfica IV.7 que en la curva de precipitación  $pH = f(\alpha)$  se presenta un tramo casi horizontal mientras se está produciendo la precipitación exclusiva de la hidroxisal. Al iniciarse en  $\alpha_i$  la precipitación simultánea, se registra un ascenso sensible del pH.

La curva que nos da  $C_x$  en función de  $\alpha$  tiene un primer tramo descendente, conforme la ecuación

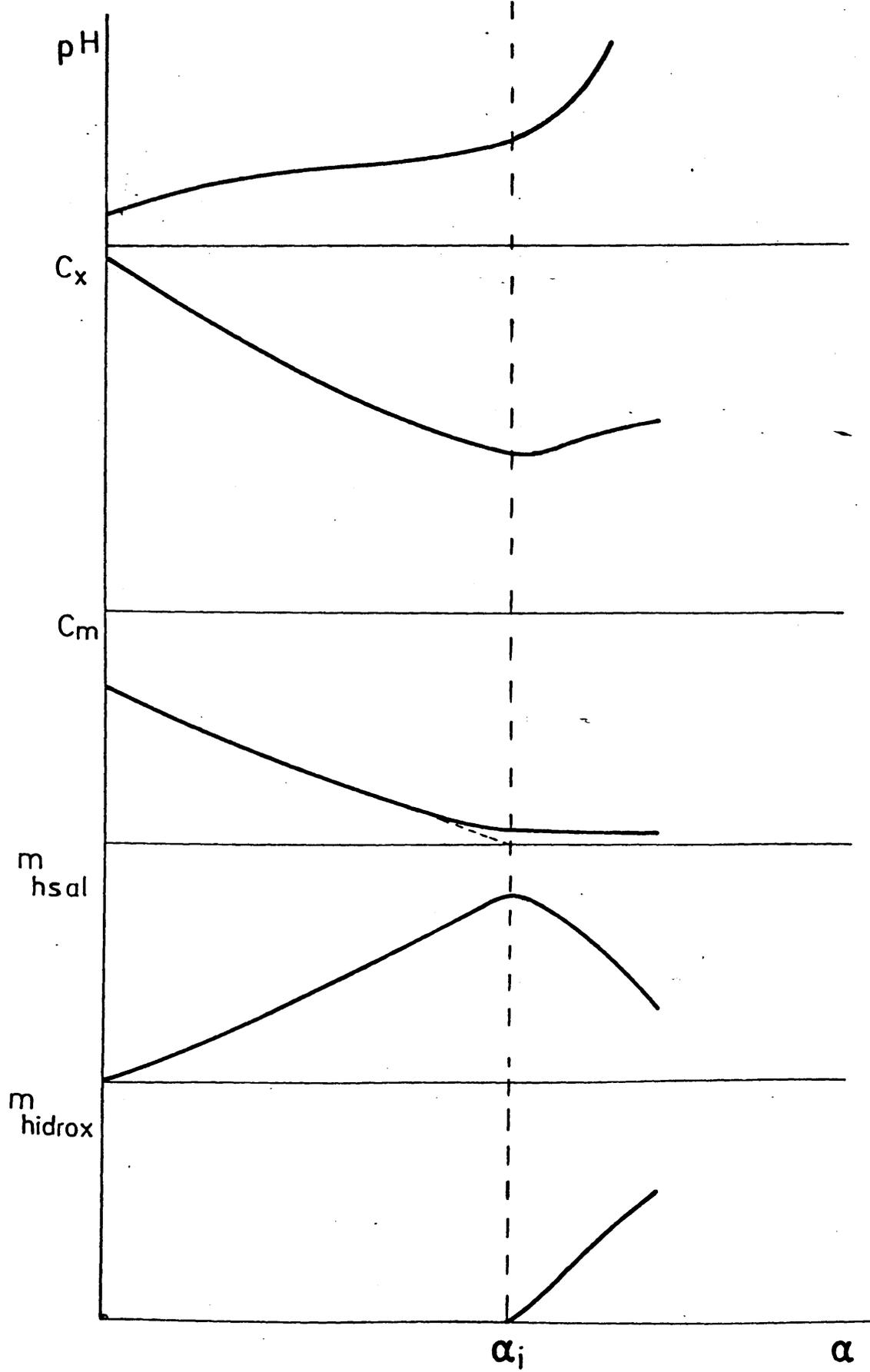


Figura IV. 7

$$C_x = \frac{(1 - \frac{1}{3} \alpha K) n_0}{1 + \alpha}$$

Posteriormente, tras haberse alcanzado  $\alpha_i$ , cambia la pendiente porque los valores de  $C_m$  y  $\alpha$  satisfacen la nueva ecuación.

$$-\frac{1}{2} C_x^3 - \frac{1}{2} \frac{n_0 K \alpha}{1 + \alpha} C_x^2 = 16 \cdot 10^{-18}$$

La curva  $C_m$  en función de  $\alpha$  es también descendente mientras se produce la precipitación exclusiva y se satisface la ecuación

$$C_m = \frac{(1 - \frac{4}{3} K \alpha) n_0}{2(1 + \alpha)}$$

Una vez iniciada la precipitación simultánea también esta curva cambia de pendiente y cumple con la nueva ecuación:

$$C_m^{1/2} \left[ -2 C_m + \frac{n K \alpha}{1 + \alpha} \right] = 4 \cdot 10^{-4}$$

La tercera curva representa, en función de  $\alpha$ , la variación del número de moles de hidroxisal que aparecen en el precipitado. La cuarta curva, nos muestra asimismo, también en función de  $\alpha$ , la variación del nú-

mero de moles del hidróxido. El máximo de la tercera curva coincide con la iniciación de la cuarta.

#### IV-2.- CALCULO DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.

El cálculo de ésta constante se realizó utilizando los datos obtenidos en los puntos donde  $\alpha$  vale 0,125; 0,250 y 0,500 para cada una de las series de sal neutra de concentraciones 0,4; 0,7 y 1,0 N. Se evitó, intencionadamente, el aplicar valores a los puntos en los que se produce precipitación simultanea.

Las concentraciones utilizadas para el cálculo son las reales, deducidas de las concentraciones analíticas en cada punto mediante las ecuaciones vistas en IV-1-D.

En la tabla IV.2 aparecen las concentraciones de todas las especies químicas presentes en las aguas madres, para cada una de las experiencias. Estos valores nos han permitido calcular la fuerza iónica:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

cuyos resultados damos en la tabla IV.3

Una vez obtenida  $\sqrt{I}$ , basándonos en la fórmula de Davies (IV.4).

TABLA IV.2

Experiencia	$N_{a \uparrow}$	$C_{SCN}$	$[SCN^-]$	$C_{Co}$	$[Co^{2+}]$	$[Co \cdot SCN]$	$Co(SCN)_2$	$[Co(SCN)_3]$	$[Co(SCN)_4]$
0'4N, 12'5%	0'0440	0'3405	0'2120	0'1483	0'0406	0'0880	0'0187	$7'91 \times 10^{-4}$	$1'68 \times 10^{-4}$
0'4N, 25%	0'0800	0'2950	0'2037	0'1074	0'0304	0'0630	0'0123	$5'26 \times 10^{-4}$	$1'07 \times 10^{-4}$
0'4N, 50%	0'1330	0'2224	0'1861	0'0446	0'0136	0'0259	0'0048	$1'79 \times 10^{-4}$	$3'34 \times 10^{-5}$
0'7N, 12'5%	0'0777	0'5965	0'3237	0'2596	0'0474	0'1570	0'0508	$3'29 \times 10^{-3}$	$1'06 \times 10^{-3}$
0'7N, 25%	0'1400	0'5129	0'3182	0'1867	0'0347	0'1130	0'0360	$2'29 \times 10^{-3}$	$7'28 \times 10^{-4}$
0'7N, 50%	0'2330	0'3896	0'3093	0'078	0'0149	0'0471	0'0148	$9'02 \times 10^{-4}$	$2'79 \times 10^{-4}$
1 N, 12'5%	0'1130	0'8852	0'4192	0'3706	0'0508	0'2180	0'0913	$7'65 \times 10^{-3}$	$3'21 \times 10^{-3}$
1 N, 25%	0'1960	0'7327	0'4177	0'2671	0'0369	0'1570	0'0658	$5'50 \times 10^{-3}$	$2'3 \times 10^{-3}$
1 N, 50%	0'3350	0'5886	0'4262	0'1117	0'0150	0'0650	0'0279	$2'37 \times 10^{-3}$	$1'01 \times 10^{-3}$

TABLA IV-3

Condiciones de la  
Exp.

$$\sqrt{I} = \sqrt{-\frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i}$$

0`4 N,	12`5%	0`5039
0`4 N,	25 %	0`4844
0`4 N,	50 %	0`4470
0`7 N,	12`5%	0`6146
0`7 N,	25 %	0`5980
0`7 N,	50 %	0`5705
1 N,	12`5%	0`6978
1 N,	25 %	0`6828
1 N,	50 %	0`6680

$$\log f = -A z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right)$$

donde  $A = 0,509$  a  $25^{\circ}\text{C}$  y en disolución acuosa, se obtuvieron los factores de actividad para cada especie iónica. En la tabla IV.4 aparecen calculados las concentraciones reales, los correspondientes factores de actividad y los productos de solubilidad para cada una de las experiencias. El valor medio del producto de solubilidad resultó ser:  $3,38 \cdot 10^{-14}$ .

Este valor se aplica en el apartado siguiente para el cálculo de las funciones termodinámicas.

TABLA IV-4

Experien cia.	I	[SCN <sup>-</sup> ]	[Co <sup>2+</sup> ]	f <sub>SCN<sup>-</sup></sub>	f <sub>Co<sup>2+</sup></sub>	[OH <sup>-</sup> ] <sup>1,5</sup>	P <sub>s</sub>
0`4N, 12`5%	0`2539	0`2120	0`0406	0`7166	0`264	1`12x10 <sup>-11</sup>	4`58x 10 <sup>-14</sup>
0`4N, 25 %	0`2347	0`2037	0`0304	0`720	0`270	1`58x10 <sup>-11</sup>	4`97x 10 <sup>-14</sup>
0`4N, 50 %	0`2000	0`1861	0`0136	0`729	0`283	(10 <sup>-7</sup> ) <sup>1,5</sup>	4`49x 10 <sup>-14</sup>
0`7N, 12`5%	0`3777	0`3237	0`0474	0`699	0`240	[10 <sup>-7</sup> , 44] <sup>1,5</sup>	3`75x 10 <sup>-14</sup>
0`7N, 25 %	0`3576	0`3182	0`0347	0`706	0`242	[10 <sup>-7</sup> , 40] <sup>1,5</sup>	3`15x 10 <sup>-14</sup>
0`7N, 50 %	0`3255	0`3093	0`0149	0`705	0`247	[10 <sup>-7</sup> , 23] <sup>1,5</sup>	2`45x 10 <sup>-14</sup>
1 N, 12`5%	0`4869	0`4192	0`0508	0`692	0`230	[10 <sup>-7</sup> , 66] <sup>1,5</sup>	2`03x 10 <sup>-14</sup>
1 N, 25 %	0`4662	0`4177	0`0369	0`693	0`231	[10 <sup>-7</sup> , 53] <sup>1,5</sup>	2`32x 10 <sup>-14</sup>
1 N, 50 %	0`4463	0`4262	0`0150	0`694	0`232	[10 <sup>-7</sup> , 22] <sup>1,5</sup>	2`62x 10 <sup>-14</sup>
						MEDIA =	3`38x 10 <sup>-14</sup>

#### IV.-3 CALCULO DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS

##### a) Cálculo de la Energía libre.

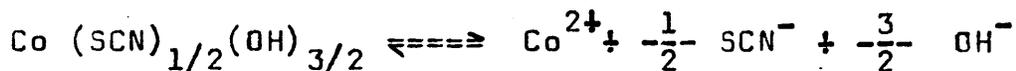
El producto de solubilidad de un compuesto químico expresado en función de sus actividades, representado habitualmente por K, está ligado con  $\Delta G^0$ , potencial isobárico standard de la reacción o energía libre standard de la reacción, por la ecuación:

$$(I) \quad \Delta G^0 = - RT \ln K$$

Si expresamos R en Kcal/ $\text{mol}^\circ\text{K}$ , se opera a 25°C y tomamos  $K = 3,38 \cdot 10^{-14}$  (valor medio de los obtenidos en el apartado anterior), resulta:

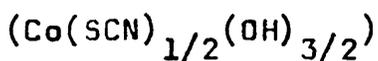
$$\Delta G^0 = 18,37 \text{ Kcal/mol}.$$

Por otra parte, en la reacción:



Se cumple que:

$$(II) \quad \Delta G^0 = G_f^0(\text{Co}^{2+}) + \frac{1}{2} \Delta G_f^0(\text{SCN}^-) + \frac{3}{2} \Delta G_f^0(\text{OH}^-) - \Delta G_f^0$$



siendo  $\Delta G_f^0$ , los potenciales isobáricos standard de formación o energías libres standard de formación de cada una de las especies químicas que intervienen en dicha reacción. Todas ellas, menos la  $\Delta G_f^0(\text{Co}(\text{SCN})_{1/2}(\text{OH})_{3/2})$ , los encon

tramos en las tablas de Funciones Termodinamicas (IV.5 )  
 Sus valores, juntamente con los de la entalpía y la entropía, están recogidos en el cuadro adjunto:

	$\Delta G^{\circ}$ Kcal/mol	$\Delta H^{\circ}$ Kcal/mol	$S^{\circ}$ cal/°K mol
Co <sup>2+</sup>	-12,8	-14,2	-27
SCN <sup>-</sup>	21,2	17,2	36
OH <sup>-</sup>	-37,595	-54,957	<del>39</del> → -2,52

Haciendo las sustituciones oportunas en la ecuación (II), obtenemos el valor de la energía libre standard de formación del hidroxitiocianato de cobalto (II):

$$\Delta G_f^{\circ} (\text{Co}(\text{SCN})_{1/2}(\text{OH})_{3/2}) = - 76,92 \text{ Kcal/mol}$$

#### b) Cálculo de la Entropía

Para calcular la entropía de hidroxitiocianato de cobalto (II) operamos de otra manera. Existen fórmulas que nos dan la entropía de un compuesto a partir de las aportaciones de cada uno de los iones que le integran. Entre ellas están los propuestos por A.F. Kapustinski(IV.6) y Labimer (IV.5 ). Siguiendo las indicaciones de este último autor encontramos para la entropía standard de formación del hidroxitiocianato de cobalto (II) el valor:

$$S_{298}^{\circ} (\text{Co}(\text{SCN})_{1/2}(\text{OH})_{3/2}) = 22,95 \text{ cal/°K mol}$$

Conocido este valor, podemos calcular inmediatamente  $\Delta S^{\circ}$  de la reacción:



ya que también para la entropía se cumple:

$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}(\text{Co}^{2+}) + \frac{1}{2} S^{\circ}(\text{SCN}^{-}) + \frac{3}{2} S^{\circ}(\text{OH}^{-}) - S^{\circ}(\text{Co(SCN)}_{1/2}(\text{OH})_{3/2});$$

sustituyendo en esta ecuación los valores de las entropías de los iones dados en el cuadro y el valor de la entropía de la hidroxisal anteriormente calculado nos resulta:

$$\Delta S^{\circ} = - 35,73 \text{ cal/}^{\circ}\text{K mol}$$

### c) Cálculo de la Entalpía

La entalpía  $\Delta H^{\circ}$  de la reacción a que nos estamos refiriendo, está ligada con  $\Delta G^{\circ}$  y con  $\Delta S^{\circ}$  por la ecuación

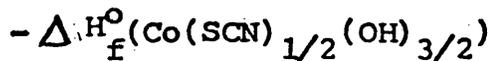
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

como  $\Delta G^{\circ}$  y  $\Delta S^{\circ}$  son conocidos, a 25°C,  $\Delta H^{\circ}$  vale:

$$\Delta H^{\circ} = 7,72 \text{ Kcal/mol.}$$

con estos datos podemos calcular, finalmente la entalpía standard de formación de la hidroxisal aplicando análoga ecuación que en el caso de las otras funciones termodinámicas

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{Co}^{2+}) + \frac{1}{2} \Delta H_f^{\circ}(\text{SCN}^{-}) + \frac{3}{2} \Delta H_f^{\circ}(\text{OH}^{-}) -$$



mediante las debidas sustituciones en esta ecuación resul-

$$\text{ta: } \Delta H_f^{\circ} \text{Co}(\text{SCN})_{1/2}(\text{OH})_{3/2} = -95,76 \text{ Kcal/mol}.$$

Resumiento tenemos los siguientes valores calculados de las principales funciones termodinamicas:

<u>Compuesto</u>					
$\text{Co}(\text{SCN})_{1/2}(\text{OH})_{3/2}$					
$\Delta G^{\circ}$ Kcal/mol	$\Delta G_f^{\circ}$ Kcal/mol	$\Delta H^{\circ}$ Kcal/mol	$\Delta H_f^{\circ}$ Kcal/mol	$\Delta S^{\circ}$ cal/°Kmol	$S^{\circ}$ cal/°Kmol
18,37	-76,92	7,72	-95,75	-35,73	22,95

## V. - CONCLUSIONES

## C O N C L U S I O N E S

Una vez llevados a cabo los trabajos previstos para la realización de la presente memoria, hemos podido inferir diversas conclusiones de las que destacamos las siguientes.

1ª.- El tiocianato de cobalto, preparado conforme hemos descrito, aparece como un producto bien cristalizado, de color rojo vino; por análisis químico dió la fórmula que se identifica como un trihidrato.

2ª.- Por análisis térmico se confirmó la existencia en el compuesto de tres moléculas de agua. Fué necesario recurrir a esta comprobación ya que el análisis químico nos había proporcionado también este mismo resultado y en la bibliografía existen discrepancias sobre si son tres o cuatro las moléculas de agua con que se presenta habitualmente el tiocianato de cobalto. También se apreció por - Análisis térmico diferencial, que las tres moléculas de agua no son equivalentes. El cálculo de las correspondientes energías de deshidratación nos dió estos resultados:

1ª molécula de agua,  $\Delta H = 4,6$  Kcal/mol

2ª y 3ª moléculas de agua,  $\Delta H = 16,7$  Kcal/mol

3ª.- La resolución de la estructura del tiocianato de cobalto por el método del cristal único nos indica que este compuesto cristaliza en una celdilla monoclínica de dimensiones 12'490 Å; 6'024 Å; 10'740 Å y  $\beta = 90'49^\circ$ . Las moléculas se empaquetan en una estructura céntrica definida por el grupo espacial  $C_{2/c}$ . El valor final del desacuerdo alcanzado es del 3% para un total de 1091 reflexiones observadas con radiación de Mo monocromatizada por grafito.

4ª.- Existen cuatro unidades  $[Co(SCN)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$  en la celdilla elemental. El átomo de Co, situado en un centro de simetría cristalográfico, está rodeado por pares centrosimétricos de moléculas de agua y grupos SCN por sus terminales S y N, formando un entorno octaédrico. La tercera molécula de agua es de cristalización y está situada sobre un eje binario cristalográfico; dicha molécula queda unida por enlaces de hidrógeno con los átomos de S.

5ª.- El grupo SCN posee las características habituales:



Es también característico de la estructura, la existencia de uniones  $-Co-N-C-S-Co-$  con grupos SCN bidentados.

6ª.- En la hidrólisis parcial de tres series de soluciones de tiocianato de cobalto, cuyas normalidades fueron de 0,4; 0.7 y 1 N, precipitó siempre la misma hidroxisal si el porcentaje de NaOH añadido era inferior al 75%. A mayores cantidades de NaOH precipitaba conjuntamente el  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Dicha hidroxisal presenta un diagrama de rayos X definido y por análisis químico resultó tener la fórmula  $\text{Co}_2(\text{SCN})_1(\text{OH})_3$ .

7ª.- La presencia en las curvas de hidrólisis de un sólo tramo recto que se corresponde con incrementos pequeños del pH, nos sugiere que el precipitado debe constar siempre de una misma especie hasta que la curva experimenta una inflexión .

8ª.- La falta de un tratamiento sistemático que pueda dar cuenta de la precipitación de las hidroxisales, capaz de relacionar entre sí el precipitado y las aguas madres, y, en definitiva, que ayude a interpretar los resultados, nos ha movido a intentar obtener una explicación coherente y generalizable de los procesos citados y a buscar las relaciones cuantitativas existentes entre las principales variables que definen estas precipitaciones.

9ª.- Con esta idea, y refiriéndonos a las sales solubles que se hidrolizan con NaOH, hemos encontrado unas ecuaciones que relacionan las concentraciones de los iones en las aguas madres con la fórmula del precipitado y con las condiciones iniciales  $n_0$  y  $\alpha$ . Dichas ecuaciones resultan ser:

a) Para el método de soluciones equinormales:

$$C_x = \frac{(1 - z_x \frac{p}{r} \alpha \kappa) n_0}{z_x (1 + \alpha)} ; C_m = \frac{(1 - z_m \frac{p}{r} \alpha \kappa) n_0}{z_m (1 + \alpha)}$$

b) Para el método de las soluciones con normalidades diferentes:

$$C_x = \frac{(1 - z_x \frac{q}{r} \alpha \kappa) n_0}{z_x (1 + \alpha)} ; C_m = \frac{(1 - z_m \frac{p}{r} \alpha \kappa) n_0}{z_m (1 + \beta)}$$

c) Para el método del volumen fijo:

$$C_x = \frac{(1 - z_x \frac{q}{r} \alpha \kappa) n_0}{z_x} ; C_m = \frac{(1 - z_m \frac{p}{r} \alpha \kappa) n_0}{z_m}$$

ecuaciones que nos permiten calcular, por tanto, la concentración de las aguas madres mediante la composición del precipitado o viceversa. Es de notar que las ecuaciones deducidas para el método del volumen fijo son más simples, lo que hacen que este método sea muy recomendable.

10ª.- Entre los iones de las aguas madres se cumple la siguiente relación:

$$Z_x C_x \left( Z_m \frac{p}{r} + 1 \right) = Z_m C_m \left( \frac{Z_x}{r} + 1 \right) + n_o$$

que liga las concentraciones de ambos iones sin necesidad de que intervenga  $\alpha$ ; también se cumple, independientemente de la fórmula del precipitado, que:

$$Z_x C_x = Z_m C_m + \frac{n_o \alpha}{1 + \alpha}$$

11ª.- A partir de las condiciones de precipitación simultánea se ha deducido las ecuaciones de  $C_x = f(\alpha)$  y  $C_m = f(\alpha)$ , para los tramos de la curva de precipitación en los que ocurre dicha precipitación simultánea.

12ª.- Para calcular los valores de  $\alpha$  en los cuales se inicia y termina la precipitación simultánea de dos hidroxisales, así como el valor de  $\alpha$  en que se inicia la precipitación de una hidroxisal y el hidróxido, se han deducido también las correspondientes ecuaciones.

13ª.- Cuando los iones de las aguas madres forman complejos, se produce una diferencia entre las concentraciones analíticas y reales. Es necesario, entonces, calcular el valor de estas últimas resolviendo el sistema de

ecuaciones correspondiente (ver página 185, 186 y 190).

14ª.- Para el hidroxitiocianato de cobalto, los valores teóricos de las concentraciones calculadas, frente a las experimentales manifestaron una gran coincidencia; asimismo, el valor de  $\alpha$  para el que se inicia la precipitación simultánea con el hidróxido mostró valores coincidentes con los que se habían determinado experimentalmente.

15ª.- El Producto de Solubilidad del hidroxitiocianato de cobalto fué calculado teniendo en cuenta las concentraciones reales, obteniéndose como valor medio  $3,38 \cdot 10^{14}$ .

16ª.- Se calcularon las funciones termodinámicas del  $\text{Co}_2(\text{SCN})_1(\text{OH})_3$  hallándose los siguientes valores:

$\Delta G^\circ$ Kcal/mol	$\Delta G_f^\circ$ Kcal/mol	$\Delta H^\circ$ Kcal/mol	$\Delta H_f^\circ$ kcal/mol	$\Delta S^\circ$ cal/°Kmol	$S^\circ$ cal/°Kmol
18,37	-76,92	7,72	-95,75	-35,73	22,95

17ª.- Finalmente, creemos que los resultados obtenidos en estas nuevas aportaciones al estudio de la hidroxisales, pueden servir, en lo sucesivo, para orientar posteriores trabajos.

VI.- BIBLIOGRAFIA

## B I B L I O G R A F I A

- I.1.- GARCIA MARTINEZ, O., CANO RUIZ, J., GUTIERREZ RIOS, E.  
An. Fis. Quim. 58, 615, (1962).
- I.2.- CRUZ CUMPLIDO, M<sup>a</sup> I., CANO RUIZ, J., GUTIERREZ  
RIOS, E., Ana. Fis. Quim. 508, 839, (1964).
- I.3.- GARCIA MARTINEZ, O., Tesis Doctoral. Enero 1965.
- I.4.- CRUZ CUMPLIDO, M<sup>a</sup> I., Tesis Doctoral. Febrero  
1965.
- I.5.- TORRES GOMEZ, M<sup>a</sup> P., Tesis Doctoral. Julio 1975.
- I.6.- CANTERO ALARCON, D., Tesis Doctoral. Octubre  
1974.
- I.7.- ZURANO HERNANDEZ, M<sup>a</sup> G., Tesis Doctoral. Marzo  
1976.
- I.8.- GUERRERO LAVERAT, A., GARCIA MARTINEZ, O., CANO  
RUIZ, J., An. Fis. Quim. 638, 339, (1967).
- I.9.- GARCIA MARTINEZ, O., GUERRERO LAVERAT, A., PARADA  
CORTINA, C., CANTERO ALARCON, D., Anal. Fis. Quim.  
68, 371, (1972).
- I.10.- TORRES GOMEZ, M<sup>a</sup> P., GUERRERO LAVERAT, A., GAR-  
CIA MARTINEZ, O., An. Fis. Quim. 69, 1113, (1973).
- I.11.- GARCIA MARTINEZ, O., CANO RUIZ, J., GUTIERREZ RIOS,  
E., Ana. Fis. Quim. 628, 51, (1966).

- I.12.- FEITKNECHT,W., CANO RUIZ,J., OSWALD,H.R., An. Fis. Quim. 54B, 175, (1958).
- I.13.- PALACIOS VIDA, M<sup>a</sup> A., GUERRERO LAVERAT,A., GARCIA MARTINEZ, O., GUTIERREZ RIOS,E., An. Quim. 70, 125, (1974).
- I.14.- ZURANO HERNANDEZ,G., GARCIA MARTINEZ,O., GUERRERO LAVERAT, A., GUTIERREZ RIOS,E., An. Quim. 70, 135, (1974).
- I.15.- ZURANO HERNANDEZ,G., GARCIA MARTINEZ,O., GUERRERO LAVERAT, A., RAMIREZ GARCIA,A., An. Quim. 71, 582 (1975).
- I.16.- ZURANO HERNANDEZ,G., RAMIREZ GARCIA,A., GARCIA MARTINEZ,O., GUERRERO LAVERAT,A., An. Quim. 73 824 (1977).
- II.1.- PASCAL,P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Tomo XVII, 2<sup>o</sup> F., 459-460, (1963), París, Masson.
- II.2.- HANTZSCH y SCHLEGEL, Z., Anorg. Chem. 159, 295 (1927).
- II.3.- HANTZSCH y SHIBATA, Z., Anorg. Chem. 73, 310,(1912)
- II.4.- ROSENHEIN y COHN. Z., Anorg. Chem. 27, (1901).
- II.5.- GROSSMANN y HUNSELER, Z., Anorg. Chem. 46, 361, (1905).

- II.6.- BAILAR, H.C., EMELEUS, H.J., NYHOLM, R., & TROT-  
MAN-DICHENSON, A.F., 1071, Oxford, Pergamon Press,
- II.7.- WENICKE, Anal. Soc. Chim. Argentina, 1, 8 (1913).
- II.8.- LEHNE, Bull. Soc. Chim. (5), 18, 76, (1951).
- II.9.- TRAMER, A., Jour. Phys. Chim. 59, 232, (1962).
- II.10.- COTTON, F.A. y FRANCIS, R., J. Inorg. Nucl. Chem.  
17, 62-68 (1961).
- II.11.- SABAY, S. and SINHA., C., Jour. Indian Chem.Soc.,  
44, 8, (1967).
- II.12.- COLLINS, L.W., and WENDLANDT, Termodinamica Acta,  
8, 307, (1974).
- II.13.- NUETTERTIES, "Inorganic. Syntheses", (1967).
- II.14.- ASTM, Ficha, 1-0087.
- II.15.- ASTM, Ficha, 19-362.
- II.16.- MATA ARJONA, A., Química Industria, Nº 5, Mayo,  
(1970).
- II.17.- WENDLANDT, W.W.M., "Thermal Methods of Analysis",  
John Wiley & sons, (1974).
- II.18.- LINDQVIST, J., and STRANDBERG, B., Acta Cryst.,  
10, 173-177. (1957).
- II.19.- KEMPSTER, C.J.C. and LIPSM, H. Acta Cryst. B28,  
3674(1972).
- II.20.- KROMER, D.T., and WABER, J.T.(MGS). Acta Cryst.  
18, 104-109, (1965).

- II.21.- PAULING, L. "The Nature of Chemical Bond", Cornell Univer. Press. (1960).
- II.22.- STEWARD, J.M., KUNDELL, F.A. and BALDWIN, J.C., "The X-ray system of crystallographi programs. Univ. of Maryland College Park, Maryland, USA (1970).
- II.23.- International Tables for X-ray Crystallography, vols. I, II, III, Birmingham, Kynoch Press, (1962).
- II.24.- CAND, F.H., FOCES-FOCES, C y GARCIA BLANCO., S. Tetrahedron, 33, 797-802, (1977).
- II.25.- MOKUOLU, J.A.A. and SPESKMAN, J.C. Acta Cryst. B31, 172-176, (1975).
- II.26.- DREW, H.G.B. and BIN OTHMAN, A.H. Acta Cryst. B31, 613-614, (1975).
- II.27.- CARRA, M.R., MASSIMBENI, I.R., Acta Cryst. B31, 581-582 (1975).
- II.28.- TRAMER, M.A., Seance du 9 Mai. Academie des Sciences, Paris.
- II.29.- HUNG-YIN Liu, G., and SUNDARHUGAM, M. Acta Cryst. B27, 961-969 (1971).
- II.30.- KONNERT, J.H., and BRITTON, D., Acta Cryst. B27, 781-786, (1971).

- II.31.- STOUT, H.G., and JENSEN, L.H., "X-ray Structure Determination" McMillan Ed., (1968).
- II.32.- WEISS, J. von, SIEBERT, H., and WEDGHARDT, K., Acta Cryst. B26, 1709-1712, (1970).
- II.33.- KAAS, K. and SORENSEN, A.M, Acta Cryst. B29, 113-120 (1973).
- II.34.- RICHARD, P., TRAU-QUI, D. and BERTANT, F.F., Acta Cryst. B29, 1111-1115, (1973).
- II.35.- HAMILTON, W.C., "Structural chem. and Molecular Biology", Ed. A.Rich and N.Davidson, 466-483, San Francisco, (1968).
- II.36.- DONOHNE, A.J., "Structural Chem. and Molecular Biology" Ed. A. Rich and Davidson, 443-465, S. Francisco, Freeman, (1968).
- II.37.- BROWN, J.D. Acta Cryst. A32, 24-31, (1976).
- IV.1.- SILLEM,L.G., MARTELL, A.E., "Stability Constants of Metal-ion complexes". Chemical Society, London 1964.
- IV.2.- BAES F.C., MESMER R.E., "The hydrolysis of cations" John Wiley Sons. (1976).
- IV.3.- PINO PEREZ,F., VALCARCEL CASES, M.,"Equilibrios iónicos en disolución. Análisis volumétrico".Publicaciones de la Universidad de Sevilla (1975).

IV.4.- BUTLER J.M., "Ionic Equilibrium". Addison-Wesley  
Publishing. Massachussets, 1964.

IV.5.- LATIMER, W.M. "Oxidation potentials. 2<sup>a</sup> ed.(1961).

IV.6.- YA. GUERASIMOV. "Curso de Química-Física" Ed.Mir-  
Moscú (1971).