

FRANCISCO AYCART ANDRÉS

"NUEVAS APORTACIONES SOBRE ACIDOS NAFTA-
LENSULFONICOS Y DE SUS SALES CON METALES
DIVALENTES. ESTUDIO DEL PROCESO Y DE LOS
PRODUCTOS DE LA HIDROLISIS DE ESTAS SALES"

DIRECTORES

Alejandro Guerrero Laverat
Araceli Ramírez García



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica

1993

18.831



D. Alejandro Guerrero Laverat, Colaborador Científico del C.S.I.C. y D^a Araceli Ramírez, Investigador Científico del C.S.I.C. y directores de esta Tesis Doctoral.

HACEN CONSTAR:

Que el trabajo experimental objeto de la Tesis que presenta D. Juan Francisco Aycart Andrés para optar al grado de Doctor, bajo el título: "Nuevas aportaciones sobre ácidos naftalensulfónicos y de sus sales con metales divalentes. Estudio del proceso y de los productos de la hidrólisis de estas sales", ha sido realizado en los laboratorios del Instituto de Ciencias de Materiales, Sede D, del C.S.I.C.

La investigación ha sido financiada por Repsol Química S.A., a través del Contrato ID-938, firmado con el C.S.I.C., siendo el Investigador Principal en dicho proyecto el Dr. D. Alejandro Guerrero Laverat.

Araceli R *Alejandro Guerrero*

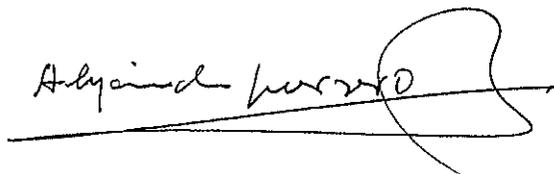
Madrid a 20 de Septiembre de mil novecientos noventa y tres.

Esta tesis ha sido presentada en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, a través del Departamento de Química Inorgánica.

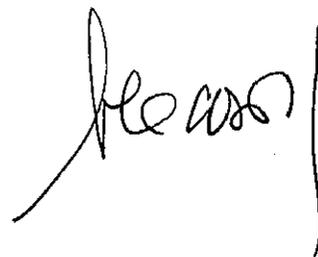
A todos los miembros del mencionado Departamento, especialmente a su Director, Profesor Doctor D. Carlos Pico Marín y al Profesor Doctor D. Antonio Jeréz Méndez, Tutor de esta Tesis Doctoral, agradecemos el interés y la colaboración prestados.

Directores de Tesis

Doctorado

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alejandro Guerrero Laverat', with a long horizontal stroke extending to the right.

Fdo.: Alejandro Guerrero Laverat

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Juan Francisco Aycart Andrés', with a long vertical stroke extending downwards.

Fdo.: Juan Francisco Aycart Andrés

Fdo.: Araceku Ramírez García

El trabajo experimental objeto de esta tesis doctoral ha sido realizado en el Instituto de Ciencias de materiales, Sede D, del C.S.I.C. a cuyo Director, Dr.D. Oscar García Martínez quiero agradecer las facilidades prestadas, así como su constante interés.

Quiero expresar mi mayor gratitud a los directores de esta tesis, los doctores D^a. Araceli Ramírez García y D. Alejandro Guerrero Laverat, por su continua atención, asesoramiento y ayuda durante todas las fases de realización de este trabajo, al tutor de esta tesis, profesor Dr.D. Antonio Díaz por sus orientaciones y valiosas sugerencias.

Agradezco muy especialmente a la profesora Dr.D^a. M^a Luisa Velga su valiosa ayuda y apoyo moral que han servido para llevar a buen término la finalización de esta tesis, y los profesores Drs. D. Carlos Pardo, y D. Manuel Galton y D. Enrique Ramos sus valiosas aportaciones en algunos puntos del trabajo

Mi agradecimiento a las doctora D^a. S. Martín Carrera y D^a. F. Florencio por su gran ayuda, y al doctor D. F. Hernández Cano por sus valiosos comentarios.

Por último, quiero dar las gracias a mis compañeros y amigos del Instituto y de la Facultad por su apoyo incondicional y a Ernesto, Pepa, Elisa y Yolanda por su inestimable colaboración en el montaje y escritura del trabajo.

**A Carmen,
a mis padres.**

INDICE

	<u>Página</u>
I. INTRODUCCION	1
II. METODOS ANALITICOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES	16
A. Métodos analíticos	
1. Análisis de los iones metálicos de Co (II), Cu (II) y Ni (II) en sólidos y en las aguas madres de los productos de hidrólisis	16
2. Análisis de los iones orgánicos	17
3. Determinación del pH	18
B. Técnicas experimentales	
1. Difracción de rayos X	19
1.1. <u>Método de polvo cristalino</u>	19
1.2. <u>Método del cristal único</u>	20
2. Análisis término	20
3. Espectroscopía infrarroja	21
4. Medidas magnéticas	21
5. Cinética de los procesos de descomposición térmica	23
III. ACIDOS β -NAFTALENSULFONICO Y 1,5-NAFTALENDISULFONICO	29
1. Acido β -naftalensulfónico	29
1.1. <u>Síntesis, identificación y composición</u>	29

	<u>Página</u>
1.2. <u>Solubilidad y densidad</u>	31
1.3. <u>Descomposición térmica</u>	31
1.4. <u>Difracción de rayos X</u>	36
1.5. <u>Espectroscopía infrarroja</u>	40
1.6. <u>Caracterización de los productos de descomposición térmica</u>	43
1.7. <u>Cinética de la reacción de descomposición térmica del trihidrato en monohidrato</u>	48
2. Acido 1,5-naftalendisulfónico	50
2.1. <u>Obtención, identificación y composición</u>	50
2.2. <u>Solubilidad y densidad</u>	52
2.3. <u>Descomposición térmica</u>	52
2.4. <u>Cinética de la reacción de descomposición térmica del tetrahidratado en ácido anhidro</u>	56
2.5. <u>Difracción de rayos X</u>	66
2.6. <u>Espectroscopía infrarroja</u>	70
IV. SALES DE NIQUEL (II), COBALTO (II) Y COBRE (II) DEL ACIDO β-NAFTELENSULFONICO	74
1. β-Naftalensulfonato de Níquel (II)	74
1.1. <u>Preparación</u>	74
1.2. <u>Composición, solubilidad y densidad</u>	74
1.3. <u>Estructura cristalina</u>	75
1.4. <u>Comportamiento térmico</u>	84
1.5. <u>Medidas magnéticas</u>	88

	<u>Página</u>
1.6. <u>Espectroscopía Infrarroja</u>	91
2. β-Naftalensulfonato de Cobalto (II)	94
2.1. <u>Análisis químico</u>	94
2.2. <u>Solubilidad y densidad</u>	95
2.3. <u>Estructura cristalina</u>	96
2.4. <u>Comportamiento térmico</u>	96
2.5. <u>Medidas magnéticas</u>	103
2.6. <u>Espectroscopía Infrarroja</u>	106
3. β-Naftalensulfonato de Cobre (II)	110
3.1. <u>Preparación</u>	110
3.2. <u>Composición, solubilidad y densidad</u>	110
3.3. <u>Estructura cristalina</u>	112
3.4. <u>Comportamiento térmico</u>	118
3.5. <u>Medidas magnéticas</u>	124
3.6. <u>Espectroscopía Infrarroja</u>	127
<hr/>	
V. SALES DE COBALTO (II), NIQUEL (II) Y COBRE (II) DEL ACIDO 1,5-NAFTALENDISULFONICO	131
1. 1,5-naftalendisulfonato de Cobalto (II)	131
1.1. <u>Preparación</u>	131
1.2. <u>Composición, solubilidad y densidad</u>	132
1.3. <u>Estructura cristalina</u>	133
1.4. <u>Comportamiento térmico</u>	138

	<u>Página</u>
1.5. <u>Medidas magnéticas</u>	145
1.6. <u>Espectroscopia Infrarroja</u>	146
2. 1,5-naftalendisulfonato de Níquel (II)	151
2.1. <u>Preparación</u>	151
2.2. <u>Composición, solubilidad y densidad</u>	151
2.3. <u>Difracción de rayos X</u>	152
2.4. <u>Comportamiento térmico</u>	156
2.5. <u>Medidas magnéticas</u>	161
2.6. <u>Espectroscopía Infrarroja</u>	162
3. 1,5-naftalendisulfonato de Cobre (II)	167
3.1. <u>Preparación</u>	167
3.2. <u>Composición, solubilidad y densidad</u>	167
3.3. <u>Estructura cristalina</u>	169
3.4. <u>Comportamiento térmico</u>	176
3.5. <u>Medidas magnéticas</u>	181
3.6. <u>Espectroscopía Infrarroja</u>	183
VI. PROCESOS DE HIDROLISIS: PREPARACION DE HIDROXISALES DE Co (II) Y DE Cu (II) DE LOS ACIDOS 1,5-NAFTALENDISULFONICO Y β-NAFTALENDISULFONICO	187
1. Preparación de Hidroxisales: Hidrólisis heterogenea y homogenea	187
1.1. <u>Proceso director o hidrólisis directa</u>	187
1.2. <u>Proceso Inverso o hidrólisis Inversa</u>	190

	<u>Página</u>
1.3. <u>Estudio sistemático con modelos teóricos</u>	191
1.4. <u>Hidrólisis de sales solubles con un agente hidrolizante soluble</u>	192
1.5. <u>Hidrólisis de una sal poco soluble parcialmente precipitada</u>	196
1.6. <u>Hidrólisis de sales neutras con urea. Precipitación homogénea</u>	199
1.7. <u>Proceso inverso ó hidrólisis inversa</u>	201
2. Hidrólisis del 1,5-naftalendisulfonato de Cobalto	203
2.1. <u>Proceso de hidrólisis</u>	205
2.2. <u>Estudios de la evolución de las concentraciones de iones en aguas madres</u>	207
3. Hidrólisis del β-naftalensulfonato de Co (II)	216
3.1. <u>Evolución de las concentraciones de los iones en aguas madres</u>	219
4. Hidrólisis del 1,5-naftalendisulfonato de Cobre	222
4.1. <u>Preparación</u>	222
5. Hidrólisis del β-naftalensulfonato de Cu (II)	232
5.1. <u>Preparación</u>	232
5.2. <u>Evolución de las concentraciones de los iones en las aguas madres</u>	235
VII. HIDROXISALES DE Co (II) y Cu (II) DE LOS ACIDOS 1,5-NAFTALEDISULFONICOS Y β-NAFTALENSULFONICO	241
1. Estequiometría de las hidroxisaes formadas en las reacciones de hidrólisis	241
1.1. <u>Hidroxil 1,5-naftalendisulfonato de Co (II)</u>	241

1.2.	<u>Hidroxi β-naftalendisulfonato de Co (II)</u>	242
1.3.	<u>Hidroxi 1,5- naftalendisulfonato de Cu (II)</u>	243
1.4.	<u>Hidroxi β-naftalensulfonato de Cu (II)</u>	244
2.	Descomposición térmica	245
2.1.	<u>Hidroxisal del 1,5-naftalendisulfonato de Cobalto (II)</u>	245
2.2.	<u>Hidroxisal de β-naftalensulfonato de Cobalto (II)</u>	248
2.3.	<u>Hidroxisal del 1,5-naftalendisulfonato de Cobre (II)</u>	250
2.4.	<u>Hidroxisal del β-naftalensulfonato de Cobre (II)</u>	253
3.	Espectroscopía infrarroja	255
3.1.	<u>Hidroxi 1,5-naftalendisulfonato de Cobalto</u>	255
3.2.	<u>Hidroxi 1,5-naftalendisulfonato de Cobre</u>	259
3.3.	<u>Hidroxi β-naftalensulfonato de Cobre</u>	262
3.4.	<u>Hidroxi β-naftalensulfonato de Cobalto</u>	265
4.	Difracción de rayos X	267
4.1.	<u>Método del polvo cristalino</u>	267
4.2.	<u>Método del cristal único</u>	275
5.	Medidas magnéticas	283
5.1.	<u>Hidroxi 1,5-naftalendisulfonato de Co (II)</u>	283
5.2.	<u>Hidroxi 1,5-naftalendisulfonato de Cu (II)</u>	285
5.3.	<u>Hidroxi β-naftalendisulfonato de Cu (II)</u>	287

VIII. RESUMEN Y CONCLUSIONES**IX. BIBLIOGRAFIA**

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

El contenido de la presente memoria está constituido, esencialmente, por los estudios realizados respecto de los ácidos 2-naftalensulfónico y 1,5-naftalendisulfónico; sobre las sales de Co (II), Ni (II) y Cu (II) de ambos compuestos; de los procesos de hidrólisis, por ellos seguidos y sobre la caracterización de los productos obtenidos en éstos.

Estos trabajos que forman parte de un proyecto de investigación llevado a cabo en el Instituto de Materiales de Madrid (Sede D) del C.S.I.C. pretenden ampliar el campo de estudio, que hasta ahora se centraba casi exclusivamente sobre las hidroxisales derivadas de los ácidos inorgánicos. Las aplicaciones que presentan algunas hidroxisales como aditivos a materiales plásticos nos planteó la posibilidad de obtener hidroxisales derivadas de los aniones orgánicos. De todos los aniones posibles se comenzó estudiando los procedentes de los ácidos sulfónicos.

La fórmula general de los ácidos sulfónicos se expresa como RSO_3H , donde "R" es el radical orgánico. En este último caso los ácidos sulfónicos pueden clasificarse como ácidos alcanosulfónicos, arenosulfónicos o ácidos sulfónicos heterocíclicos, según "R" sea un alcano, un radical aromático o un compuesto heterocíclico.

La naturaleza del grupo sulfónico determina en gran medida las propiedades físicas y químicas de estos compuestos. Son higroscópicos, fuertemente ácidos y solubles en agua pudiendo poseer propiedades que difieren notablemente de las esperadas por la existencia del grupo sulfónico y que son debidas al radical orgánico. Tal es el caso de su solubilidad en disolventes orgánicos.

En la serie alifática los ácidos sulfónicos superiores al ácido metanosulfónico, que es un sólido cristalino con punto de fusión a $20^{\circ}C$, son líquidos oleosos, a temperatura ambiente, hasta el ácido n-hexanosulfónico. Los ácidos superiores a éste en la serie son de ordinario sólidos cristalinos de bajo punto de fusión siendo completamente miscibles en agua a temperatura ambiente, si bien esta solubilidad disminuye conforme aumenta el peso molecular.

Los ácidos sulfónicos aromáticos son generalmente sólidos que cristalizan formando hidratos de bajo punto de fusión, siendo difícil preparar ácidos libres en forma anhidra. Los ácidos libres de esta serie tienen altas temperaturas de ebullición y de ordinario se descomponen al destilarlos.

En lo referente a sus propiedades químicas podemos hacer las siguientes consideraciones: de forma general estos compuestos se encuentran disociados en soluciones acuosas así como en soluciones de algunos disolventes orgánicos polares. Forman sales metálicas por reacción con óxidos, hidróxidos y carbonatos inorgánicos. Con el amoníaco y sus derivados se obtienen sales de amonio y de amonio sustituido que en la mayoría de los casos forman sólidos cristalinos mucho más solubles en agua que los sulfatos correspondientes. La sustitución del hidroxilo del grupo sulfónico por el cloro se efectúa por la reacción del ácido sulfónico o su sal con pentacloruro de fósforo, cloruro de tionilo o ácido clorosulfónico formando cloruros sulfonílicos.

Los anhídridos de ácido pueden obtenerse por deshidratación de los ácidos sulfónicos con pentóxido de fósforo o algún otro deshidratante fuerte.

De ordinario el enlace C-S es muy estable pero puede romperse si se emplean condiciones lo suficientemente enérgicas; este es el caso de la hidrólisis ácida o alcalina mediante la cual el grupo sulfónico entero es reemplazado por un hidrógeno o un hidroxilo. La hidrólisis de estos ácidos varía con la naturaleza del grupo hidrocarburo y así los ácidos derivados de los alcanos no son hidrolizados por el agua ni por los ácidos inorgánicos, en el caso de los ácidos aromáticos la facilidad de hidrólisis varía en función del radical orgánico. La hidrólisis alcalina en contraste con la ácida reemplaza el grupo sulfónico por el hidroxilo. Esta reacción es extensamente utilizada en la serie alcalina para la obtención de compuestos fenólicos.

Para aislar los ácidos sulfónicos se encuentran a menudo dificultades, porque no son volátiles, son muy solubles en agua y no pueden ser extraídos de sus soluciones acuosas mediante disolventes orgánicos ni tampoco pueden separarse por destilación con vapor de agua. Ordinariamente, para aislarlos se comienza eliminando el exceso de ácido sulfúrico empleado en la sulfonación por ebullición con un exceso de

carbonato bórico, filtrando seguidamente para separar el precipitado de sulfato bórico. Se emplea a veces el carbonato cálcico en vez del carbonato bórico. Estos métodos, sin embargo, sólo pueden emplearse cuando las sales bóricas o cálcicas de los ácidos sulfónicos que se quieren aislar son solubles.

Hay varios métodos de preparación de los ácidos alcano y areno sulfónicos. La inercia química de los alcanos exige métodos indirectos, mientras la reactividad de los arenos permite la introducción directa del grupo sulfónico. Los principales procedimientos de sulfonación se pueden clasificar como:

- a) **Tratamiento directo** con anhídrido sulfúrico o un compuesto de éste. El ácido sulfúrico concentrado y el óleum de diferentes concentraciones, son los reactivos más comúnmente empleados en la sulfonación directa, siendo el anhídrido el agente más eficaz, ya que a una velocidad de reacción rápida se le une la ausencia de ácido agotado y una completa reacción, si bien existen otros factores como el elevado calor de la reacción y la fuerte viscosidad, que pueden desaconsejar su utilización en beneficio del ácido sulfúrico.

La sulfonación directa en el núcleo tiene gran importancia en los compuestos aromáticos. Eligiendo las condiciones en que se efectúe la reacción se está en situación de orientar el grupo sulfónico hacia determinadas posiciones en el anillo aromático.

La temperatura tiene una influencia decisiva en la posición que va a ocupar un grupo sulfónico en un hidrocarburo aromático. Este hecho, cuando se considera a la luz de la naturaleza reversible de la reacción en presencia de agua, como es el caso de la sulfonación con ácido sulfúrico, significa que el o los isómeros obtenidos dependerán no de cuál posición del anillo es más fácilmente sulfonada como consecuencia de que unas posiciones sean más nucleófilas que otras, sino de cual isómero es termodinámicamente más estable a la temperatura empleada, supuesto el tiempo necesario para llegar al equilibrio.

Independientemente de obtener estos derivados posicionales por actuaciones

externas, se tiene la posibilidad de introducir el grupo sulfónico en posiciones determinadas en el núcleo aromático, en razón de la existencia previa de otros grupos sustituyentes.

- b) **Oxidación o sulfocloración.** Procedimiento aplicable casi fundamentalmente a la obtención de los alcanosulfonatos y que comprende el tratamiento directo de los alcanos con una mezcla de anhídrido sulfuroso y cloro en presencia de luz.
- c) **Reacciones con sulfitos.** Igualmente que en el caso anterior se emplean en la preparación de los derivados sulfonados de los alcanos y en menor grado en la de los aromáticos. Los sulfitos metálicos son los reactivos más comunes. Los alquenos, los óxidos alquilénicos, los aldehidos y las cetonas se adicionan a los bisulfitos para producir los alcanosulfonatos.
- d) **Métodos de condensación y polimerización.** Es la preparación de derivados sulfonados complejos a partir de otros más simples, por polimerización de un sulfonado no saturado o por condensación de otros compuestos orgánicos.

Ácidos naftalensulfónicos.

La tabla III-1 muestra los ácidos naftalensulfónicos teóricamente posibles y los realmente obtenidos por sulfonación directa.

Cada uno de los posibles ácidos sulfónicos ha sido aislado de mezclas de sulfonación del naftaleno. Ninguno de los demás compuestos teóricamente posibles ha sido observado como producto de sulfonación directa. No obstante, un buen número de ellos ha sido sintetizado por métodos indirectos, en particular por la oxidación de los mercaptanos correspondientes o de los ácidos sulfónicos obtenidos por medio de los ácidos naftilaminosulfónicos. Una regla general en la sulfonación del naftaleno es que un grupo sulfónico entrante toma la posición más alejada del grupo o grupos sulfónicos existentes; según se ha demostrado (Ambler (1)), el nuevo grupo sulfónico ocupa la posición α (posición 1) a bajas temperaturas y la posición β (posición 2) a altas temperaturas. Los ácidos naftalensulfónicos también pueden ser desulfonados

sustituyendo el grupo sulfónico (-SO₃H) por hidrógeno mediante la hidrólisis con ácido sulfúrico diluido a altas temperaturas. Los grupos alfa se eliminan mucho más fácilmente que los beta, los cuales sólo pueden hidrolizarse escasamente y con gran dificultad.

TABLA III-1.
Productos de sulfonación del naftaleno

Productos	Teóricamente posibles	Obtenidos por sulfonación directa
Acidos monosulfónicos	2	2
Acidos disulfónicos	10	6
Acidos trisulfónicos	14	3
Acidos tetrasulfónicos	22	1
Acidos pentasulfónicos	14	0
Acidos hexasulfónicos	10	0
Acidos heptasulfónicos	2	0
Acidos octasulfónicos	1	0

Los factores que influyen en el tipo de producto formado, en el rendimiento y en contenido isomérico en la sulfonación del naftaleno son: la relación molar de ácido empleado, la concentración del ácido sulfúrico o del óleum, la temperatura de la reacción y el tiempo en la temperatura.

A temperaturas altas, 160° C, el naftaleno puede sulfonarse en la posición 2 ó β. La razón de esta dependencia del producto respecto a la temperatura deriva del hecho de que la reacción de sulfonación es reversible. La posición α es más reactiva, de

aquí que si la reacción está controlada cinéticamente se forme el producto sustituido en α . Sin embargo el ácido β -naftalensulfónico es el isómero más estable, de manera que si interviene el control termodinámico predominará el isómero β . A una temperatura suficientemente alta, el ácido α -naftalensulfónico se forma reversiblemente y el isómero β , que es más estable, se forma lentamente pero de manera irreversible.

Desde un punto de vista experimental, es posible preparar el ácido 1- ó el 2-naftalensulfónico sin más que elegir la temperatura adecuada para llevar a cabo la reacción.

Se pueden obtener buenos rendimientos de la orientación α si se usan temperaturas inferiores a 50° C: para obtener buenos rendimientos de la orientación β se emplean temperaturas alrededor de 160° C. A medida que la temperatura de sulfonación se aumenta, los grupos α -sulfónicos desaparecen y son reemplazados por los grupos β -sulfónicos, ya por reagrupamiento, ya por hidrólisis y resulfonación. Generalmente, cada temperatura, dada una serie de condiciones, produce una relación definida entre alfa y beta.

Prolongando la sulfonación del naftaleno con ácido sulfúrico o con óleum, a medida que la temperatura se eleva de 40° C hasta 180° C, se forman en sucesión diferentes ácidos disulfónicos. El ácido 1,5-naftalendisulfónico es el primer diácido que aparece y se forma a menos de 40° C. Este compuesto desaparece conforme elevamos la temperatura siendo reemplazado casi por entero hacia los 130° C por los isómeros 1,6 y 2,7.

Sales metálicas de ácidos arenosulfónicos

Los aniones R-SO₃ tienen la posibilidad de enlazarse a iones metálicos como ligandos puente, mono, bi y tridentados -aparte del estado iónico puro- y, como consecuencia, pueden dar lugar a materiales altamente poliméricos.

Las determinaciones estructurales hechas sobre este tipo de compuestos demuestran

que alrededor de cada ion metálico se sitúan 6 átomos de oxígeno formando esqueletos del tipo MO_6 . Los átomos de oxígeno pueden proceder de dos o más grupos sulfonato.

En el caso del $Ca(CH_3-SO_3)_2$ estudios de difracción de rayos X, muestran que los iones Ca^{2+} adoptan una estructura en capas unida por los iones $CH_3SO_3^-$. En ella cada anión une tres centros metálicos y cada ión metálico está rodeado por átomos de oxígeno procedentes de seis aniones diferentes (2).

Cuando el compuesto no es anhidro, algunos de los oxígenos que forman el poliedro de coordinación del metal corresponden a las moléculas de agua, como sucede en el caso del metanosulfonato de cobre tetrahidrato (3)(4) en el que el átomo de cobre se encuentra en el centro de un octaedro $Cu-O_6$ donde 4 oxígenos corresponden a moléculas de agua y, los otros dos, a dos grupos sulfónicos diferentes.

Cuando el grado de hidratación es mayor, como es el caso de los hexahidratos, generalmente todos los oxígenos del octaedro MO_6 proceden de agua, y los grupos sulfónicos compactan la estructura formando puentes entre los diferentes octaedros, a través de enlaces de Hidrógeno.

Como ejemplos podemos citar las sales hexahidratadas de los paratoluensulfonatos metálicos.

La estructura cristalina del p-toluensulfonato de cinc hexahidratado fue determinada en 1957 (5), empleando el método bidimensional de Fourier. Presenta simetría monoclinica, grupo espacial $P2_1/n$, con parámetros $a=25.24 \text{ \AA}$, $b=6.295 \text{ \AA}$, $c=6.98 \text{ \AA}$, $\beta=91^\circ 18'$. El p-toluensulfonato de magnesio hexahidratado resultó isomorfo con el anterior. Estos compuestos son, asimismo, isomorfos con las sales correspondientes del ácido bencenosulfónico (6).

En ambos compuestos, el átomo de azufre está rodeado por un átomo de carbono y los tres átomos de oxígeno del grupo sulfónico, presentando un empaquetamiento tetragonal. Cada átomo de oxígeno del grupo RSO_3^- está unido a dos moléculas de

agua mediante enlaces de hidrógeno, y el átomo metálico está rodeado por un octaedro regular formado por átomos de oxígeno, procedentes de las moléculas de agua, constituyendo así un grupo $M(H_2O)_6^{2+}$.

Con posterioridad a estos trabajos, aparecen en la bibliografía las estructuras del p-toluen- y benceno-sulfonatos de cobre hexahidratado (7), y más recientemente, en nuestro grupo de trabajo se han resuelto las estructuras cristalinas de bencenosulfonato de cobalto(II)-etanol-1/2 (8), bencenosulfonato de cobalto hexahidratado (9) y p-toluensulfonato de cobalto hexahidratado (10), resultando, tanto las sales de cobre, como las de cobalto -con excepción de la que contiene alcohol-, isomórficas con las de Zn y Mg. En ellos, generalmente, todos los oxígenos del octaedro MO_6 proceden del agua, y los grupos sulfónicos compactan la estructura formando puentes entre los diferentes octaédros por medio de enlaces de hidrógeno.

Son diferentes las estructuras cristalinas del p-toluensulfonato de cadmio hexahidratado, en la que el número de átomos de oxígeno correspondientes a moléculas de agua que forman parte del octaédro MO_6 es de 5, y el sexto procede del grupo sulfónico. Y la del p-toluensulfonato de plomo anhidro, en la cual el plomo presenta una coordinación diferente, estando rodeado de 8 oxígenos de grupos sulfónicos distintos. Ambas estructuras han sido también resueltas por nuestro grupo (11).

También dentro del proyecto de investigación iniciado por nuestro grupo, se han estudiado, además de los ya citados, algunos benceno-di-sulfonatos (12) así como los metanosulfonatos de metales divalentes y sus productos de hidrólisis (13).

En cuanto al comportamiento térmico, la descomposición de los distintos R-sulfonatos y los residuos que se obtienen dependen, lógicamente, de la naturaleza del radical y de la atmósfera en que se realice el tratamiento.

En general, las descomposiciones pasan a través de compuestos intermedios que son sulfatos, sulfitos, sulfuros u oxisulfatos (dependiendo de las condiciones experimentales), y los residuos encontrados a altas temperaturas suelen estar

constituidos por los óxidos del metal, el mismo metal en estado elemental, o bien, los sulfuros, sulfitos, sulfatos u oxisulfatos si la temperatura final de los tratamientos no es suficientemente alta. Dichos residuos están mezclados con carbono cuando el radical es lo suficientemente grande.

En la bibliografía hemos podido encontrar estudios referentes a alcanosulfonatos y alcanodisulfonatos de metales alcalinos que demuestran que su temperatura de descomposición guarda relación con la longitud de la cadena y su estructura (14) (15).

Existen también publicaciones referentes al comportamiento térmico de los bencenosulfonatos de algunos metales de transición (16), y en nuestro grupo, se han estudiado las descomposiciones térmicas de los metanosulfonatos (17), p-toluensulfonatos (18) y benceno-di-sulfonatos de Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb (12).

Nosotros hemos estudiado desde este punto de vista el comportamiento de las sales de Ni, Co y Cu de los ácidos β -naftalensulfónico y 1,5-naftalendisulfónico, que están recogidas en el capítulo 3 de la presente memoria.

Hidroxisales metálicas

Las hidroxisales metálicas constituyen un grupo de compuestos de gran importancia teórica y práctica. Desde el inicio de su estudio por el Profesor Feitknecht (19), de la Universidad de Berna, a comienzos de los años treinta, el número de estos productos que se ha logrado identificar o sintetizar en el laboratorio ha aumentado progresivamente, las investigaciones desarrolladas por diferentes escuelas, en torno a este grupo de compuestos, ha facilitado el acopio de un amplio campo de conocimientos que constituyen, hoy día, el cuerpo básico de la llamada Química de las Hidroxisales.

En los Laboratorios del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" - hoy de Ciencia de Materiales de Madrid (Sede D)-, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, se viene trabajando en esta línea de investigación desde el año 1957,

habiéndose preparado y estudiado buen número de estos productos, no sólo desde la óptica de una investigación básica, sino buscando para ellos posibles aplicaciones industriales.

En principio, las hidroxisales pueden considerarse como compuestos derivados de las sales neutras, mediante sustitución parcial del anión correspondiente por OH^- , o también, de los hidróxidos, en los cuales parte de los iones OH^- han sido sustituidos por otro anión. En general, poseen estructura laminar, con láminas conteniendo los cationes y los iones OH^- , y con los aniones interconectando las láminas entre sí.

La nomenclatura tradicional las define como 1:1, 2:1, 3:1 ... expresando de esa forma la proporción de hidróxido a sal en el sólido, es decir, indicando el grado de sustitución de hidroxilos por anión. Dependiendo de la naturaleza y tamaño relativo de los cationes y aniones, para un mismo sistema anión/catión/ OH^- puede ser estable más de una hidroxisal.

Los métodos tradicionales para su obtención son muy variados, pero se encontraban poco sistematizados, yendo desde la hidrólisis espontánea (de hecho existen en la naturaleza minerales que, químicamente, son hidroxisales), a la síntesis hidrotermal; desde la hidrólisis básica de soluciones acuosas -sea mediante hidróxidos alcalinos u otros agentes más débiles como el hidróxido amónico, carbonato amónico,...- a la hidrólisis ácida de suspensiones de hidróxidos u óxidos metálicos.

De todos ellos, el empleado con más frecuencia es la hidrólisis parcial de soluciones acuosas de una sal con un determinado hidróxido. Cuando el hidróxido es muy básico, como es el caso de los alcalinos, se produce una precipitación rápida de hidroxisal. En estos casos, es necesario el envejecimiento de las muestras con el fin de mejorar el grado de cristalinidad de las mismas ya que, en principio, los compuestos no envejecidos suelen ser amorfos a los rayos X. Sucede a veces que durante el envejecimiento de las muestras, en contacto con sus aguas madres, se produce una evolución del primer compuesto precipitado transformándose, con el tiempo, en otras hidroxisal de estequiometría diferente.

Para estas hidrólisis rápidas, los hidróxidos más empleados son el de sodio o potasio por ser los más asequibles comercialmente. No obstante, su elección no es trivial ya que hay que tener en cuenta que, en función de su radio iónico, o mejor, en función de la relación de los radios iónicos entre el catión de la sal que pretendemos hidrolizar y el ión alcalino, éste último puede entrar a formar parte de la red cristalina, lo que nos llevaría a la síntesis de una hidroxisal mixta en la que además de la sustitución de los aniones de la sal por iones OH^- se da la sustitución parcial del catión de partida por el alcalino.

Cuando el hidróxido que se utiliza es menos básico -como el amónico- el proceso de hidrólisis es más lento y, en general, el grado de cristalinidad de los sólidos mucho mayor. Los hidroxisulfatos de zinc (20), por ejemplo, son sustancias que se han obtenido de esta forma.

También se pueden utilizar como agentes hidrolizantes cierto tipo de compuestos entre los que se encuentra la urea, que en principio, se disuelven sin alterar el pH de la solución de sal neutra, pero posteriormente, como consecuencia de sufrir su proceso de descomposición por la temperatura, aportan OH^- al medio, provocando la precipitación de la hidroxisal correspondiente. Se trata en este caso, de preparación de hidroxisales mediante precipitación homogénea, lo que será tratado con detalle en el capítulo VI de ésta Memoria.

Dependiendo de los casos, se puede incluso llegar a obtener hidroxisales a partir de sales neutras sin necesidad de utilizar ningún hidróxido, sino que el aporte de iones OH^- puede venir dado por el agua (21).

Aparte de la hidrólisis básica de soluciones acuosas de sales neutras, también pueden obtenerse hidroxisales por neutralización parcial de hidróxidos (u óxidos) metálicos en suspensión. En estos casos sucede, a veces, que es necesario vencer la inercia de los óxidos o hidróxidos de manera que para que la reacción tenga lugar de forma relativamente rápida conviene utilizar como sustancias de partida los materiales recién preparados.

Este proceso, que en principio puede suponerse inverso al anterior (hidrólisis de un hidróxido metálico con un ácido que aporta el anión, frente a la hidrólisis de una sal metálica con un hidróxido que aporta los OH^-), no tiene por que conducir necesariamente a los mismos resultados. Así por ejemplo, en el caso del paratoluensulfonato de zinc, por hidrólisis básica -o "directa"- se pueden llegar a obtener dos hidroxisales de estequiometrías 4:1 y 6:1, mientras que por hidrólisis "inversa" o ácida sólo se llega a obtener la 4:1 (22).

Como ya hemos citado, es relativamente frecuente que para un mismo sistema anión/catión se obtengan varias hidroxisales, e incluso que una misma hidroxisal presente diversas variedades halotrópicas (23)(24)(25) por lo que el estudio, por sí sólo, de los sólidos preparados mediante los procedimientos antes descritos ha llevado, en algunos casos, a conclusiones erróneas confundiendo mezclas con compuestos nuevos.

En el año 1978, el Dr. Guerrero Laverat (26)(27)(28) abrió una nueva línea de trabajo para lograr la precipitación de las hidroxisales de forma generalizada y capaz de dar cuenta de las relaciones cuantitativas que obligadamente deben existir entre el precipitado y las aguas madres después de haberse logrado los correspondientes equilibrios.

Este nuevo enfoque ha conceptualizado un modelo que sistematiza el procedimiento de obtención de las hidroxisales, de manera tal que permite predecir teóricamente resultados que pueden obtenerse al realizar la hidrólisis de algunas sales neutras, cuando se emplean como materia prima para la obtención de las hidroxisales, y a la vez facilita un procedimiento de contraste con los resultados experimentales obtenidos.

En definitiva, su interés radica en conocer cuáles son las ecuaciones que rigen en la precipitación de las hidroxisales obtenidas al tratar una disolución o suspensión de una sal neutra por medio de un agente hidrolizante.

Se dispone así de un instrumento idóneo para la interpretación de los fenómenos que

tienen lugar durante el proceso de precipitación, si bien debe tenerse muy en cuenta que la formación de estos compuestos constituye un fenómeno complejo en el que intervienen factores muy diversos como son, además de la naturaleza y concentración de los iones existentes en la disolución, la temperatura, condiciones y velocidad a la que se efectúa el fenómeno de precipitación.

De los distintos métodos de precipitación puestos a punto en nuestro grupo de trabajo, el denominado de "Volumen fijo" (28) es el que permite una interpretación más inmediata de todo el proceso de hidrólisis ya que -como se explica más adelante en el capítulo 5 de la presente Memoria-, al utilizar dicho método, las concentraciones de anión y catión remanentes en aguas madres, una vez terminada la precipitación de hidroxisal, vienen dadas por ecuaciones que, son de primer grado en función del grado de hidrólisis, α , por lo que la representación de dichas concentraciones en función de α da lugar a rectas cuya pendiente varía en función de la estequiometría de la hidroxisal obtenida; lo que nos permite fácilmente predecir la estequiometría del precipitado y diferenciar si éste está constituido por un solo compuesto o si, por el contrario, es una mezcla. Por esta razón, este es el método que nosotros hemos utilizado en todo nuestro trabajo.

De las diferentes hidroxisales descritas en la bibliografía, prácticamente todas poseen aniones de ácidos inorgánicos. El hecho de que algunas hidroxisales tengan aplicaciones como aditivos a materiales plásticos hizo pensar que la compatibilidad con éstos podría ser mayor si se utilizaban aniones con radicales orgánicos, suponiendo que se pudieran obtener las hidroxisales derivadas. Por ello, en nuestro grupo de trabajo ya han sido preparadas las hidroxisales de los metanosulfonatos y p-toluensulfonatos de metales bivalentes (13)(22)(29).

La presente Memoria contribuye a este propósito mediante el estudio de la hidrólisis de las sales de Co (II), Cu (II) y Ni (II), de los ácidos 2-naftalensulfónico, y 1,5-naftalendisulfónico.

Las experiencias para estudiar los procesos de hidrólisis, tanto hidrólisis directa como hidrólisis inversa, han sido programados de acuerdo con los modelos teóricos

deducidos con éstos fines, con cuya aplicación ha sido posible preparar nuevas sales básicas con resultados satisfactorios, lo que ha servido para comprobar la utilidad de los mismos.

II. METODOS ANALITICOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

II. METODOS ANALITICOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

A. Métodos analíticos

1. Análisis de los iones metálicos de Co(II), Cu(II) y Ni(II) en sólidos y en las aguas madres de los productos de hidrólisis.

Para la determinación del contenido metálico tanto de los sólidos como en las disoluciones resultantes de la reacción de hidrólisis, se han seguido técnicas clásicas de análisis químico por vía húmeda; en todos los casos se utilizó el método complexométrico con EDTA como agente acomplejante (30).

En las muestras sólidas, al ser insolubles en agua, el compuesto fue atacado previamente con ácido clorhídrico del 37% de riqueza. La solución resultante se llevó a sequedad y posteriormente se redisolvió el sólido obtenido en agua destilada. La cantidad de muestra utilizada se encuentra para todos los compuestos en el rango de 300 a 500 mg. La valoración de cada uno de los cationes tanto en las muestras preparadas según el procedimiento anteriormente descrito como la de las aguas madres ha sido la siguiente:

Análisis del cobalto: Se realizó una valoración por complexometría con EDTA 0,1 M, empleando MUREXIDA como indicador. La valoración se lleva a cabo manteniendo el pH igual a 6.

La equivalencia de valoración es 1 ml de solución EDTA 0,1 M \leftrightarrow 5,983 mg de Co (II).

Análisis del cobre: En el caso del Cu (II) la solución problema se mezcló con una solución amoniacal diluida hasta redisolución del hidróxido formado y se valoró por complexometría con EDTA 0,1 M utilizando

MUREXIDA como indicador. El pH durante la valoración fue siempre inferior a 8.

La equivalencia correspondiente a la valoración es: 1 ml de solución M de EDTA < > 6,35 mg de Cu (II).

Análisis del níquel: La técnica de determinación del Ni (II) se efectuó al igual que en los dos casos anteriores por complexometría con EDTA 0,1 M utilizando MUREXIDA como indicador y fijando el pH de la solución problema a 10.

La equivalencia correspondiente a la valoración es: 1 ml de solución 0,1 M de EDTA < > 5,871 mg de Ni (II).

2. Análisis de los iones orgánicos

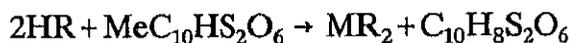
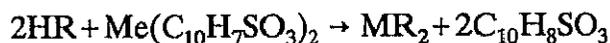
En la bibliografía consultada no se ha encontrado ninguna técnica de análisis directo para los aniones sulfonatos, motivo por el cual los aniones correspondientes se analizaron por métodos indirectos mediante dos procedimientos diferentes, dependiendo de que el anion estuviera en solución o que se tratara de un sólido insoluble, caso de las sales y de los hidróxidos.

Soluciones acuosas:

En primer lugar, para la determinación de los aniones existentes en disolución en las aguas madres de los productos de hidrólisis, se tuvo que poner a punto el método analítico consistente en pasar volúmenes prefijados de las soluciones a través de una resina catiónica Merck, fuertemente ácida cuya capacidad de intercambio es de 4,5 meq/g.

El método consiste en pasar volúmenes conocidos de la solución a analizar,

a través de columnas conteniendo las resinas. El intercambio libera el ácido correspondiente, según las reacciones:



El ácido eluído se valora con NaOH patrón empleando Fenolftaleina como indicador.

Finalmente la resina se regenera con HCl 4N y se lava con agua destilada hasta ausencia de cloruros. De esta forma pueden volver a ser utilizadas para posteriores análisis muestras sólidas de sales e hidroxisales.

En segundo lugar y en el caso de muestras sólidas, se utilizó un aparato de análisis elemental PERKIN ELMER 240 C, que facilitó los datos de porcentajes de carbono e hidrógeno, los cuales se transformaron en tantos por ciento de anión 2-Naftalensulfónico ó 1.5-Naftalendisulfónico según la muestra.

Los análisis de los ácidos se efectuaron al igual que en el caso de las sales insolubles, mediante la determinación de los porcentajes de carbono e hidrógeno, y se transformaron en tantos por ciento de anión 2-Naftalensulfónico o 1,5-Naftalendisulfónico en las muestras, y finalmente se determinó la composición de cada uno de los hidratos obtenidos.

3. Determinación del pH

Al objeto de establecer la curva dinámica de la hidrólisis y calcular el producto de solubilidad de las hidroxisales formadas, ha sido necesario determinar el pH en cada experiencia, para ello se ha utilizado un aparato ORION-920.

En el caso de las experiencias seriadas las medidas se efectuaron

inmediatamente después del finalizar el período de envejecimiento estando las aguas madres en presencia del precipitado.

B. Técnicas experimentales

1. Difracción de rayos X

1.1. Método de polvo cristalino

Los diagramas de difracción de rayos X, se han obtenido en un aparato SIEMENS, modelo KRISTALLOFLEX, provisto de un goniómetro D-500 equipado con ánodo de cobre, utilizando un filtro de níquel y un monocromador de grafito, siendo la tensión y la corriente del filamento generador de 40 KV y 25 mA, respectivamente.

Para minimizar los efectos de orientación preferenciales, las muestras se prepararon siguiendo la técnica de McMurdie (31).

La corrección de los espaciados reticulares se ha llevado a cabo utilizando W (Merck) como patrón interno. La determinación de las constantes cristalográficas se realizó mediante los programas de cálculo TREOR-4 (32), DICVOL (33) L-SUCRE (34) y AFFMA (35), a partir de diagramas registrados a una velocidad de barrido de $0,1 \text{ grado. min}^{-1}$.

La recogida de datos relativos a las intensidades de los máximos de difracción se llevó a cabo mediante un barrido lento por pasos, siendo el tamaño del paso de $0,04^\circ$ (2θ) y el tiempo de conteo de 15 s estando el goniómetro controlado por un computador DACO-HPV 2, el cual lleva a cabo la integración de los máximos de difracción y la corrección del fondo, y una impresora terminal DIGITAL LETTERWRITER 100. Conectado al computador hay un ordenador personal INVES PC XT-30 que recoge y graba los datos mediante el programa DADA2 (36).

1.2. Método del cristal único

La evaluación cuantitativa del espectro de difracción se llevó a cabo en un difractómetro de cuatro círculo ENRAF-NONIUS CAD4F, controlado por un ordenador DIGITAL PDP8-A, y equipado con un contador de centelleo y discriminador de impulsos. La radiación utilizada ha sido $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0,71069$), monocromatizada con cristal de grafito. El método de barrido empleado ha sido $\omega/2\theta$.

Los programas de cálculo utilizados han sido X-Ray-76 (37), Difabs (38), Dirdif (39), Pesos (40), Parst (41) y Multan 76 (42), y se citan en cada caso concreto en los correspondientes capítulos.

2. Análisis térmico

Se han realizado experiencias de análisis térmico gravimétrico (ATG), análisis térmico diferencial (ATD) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Tanto los termogramas (curvas TG y DTG) como el termograma diferencial (TD), se obtuvieron con una termobalanza STANTON 780S, con termopares de Pt-Rh y alúmina precalcificada como muestra de referencia en el caso del TD.

Se ha operado sobre muestras de 10 mg, con atmósfera estática, en corriente de aire (50ml/min) y de nitrógeno (50 ml/min), y en régimen de progración lineal de temperatura a velocidades entre 2 y 10 k/min.

Por otra parte y con el fin de obtener productos intermedios se han realizado cortes a diferentes temperaturas, utilizándose para este caso una termobalanza DUPONT 951, acoplada a un controlador DUPONT 990.

Para las experiencias DSC, se han utilizado una termobalanza TG50 de

METTLER TA3000, con una célula DSC-30 que permite operar entre -170 y 600°C y una PERKING-ELMER DSC-2 utilizándose en todos los casos como referencia un portamuestras vacío y previamente calcinado. Se han utilizado muestras de 10 mg y se aplicó una velocidad de calentamiento de 5° K/min en todos los casos.

3. Espectroscopía infrarroja

Los espectros de absorción en el infrarrojo se han obtenido con un espectrofotómetro PERKIN-ELMER 580B, barriendo un rango de frecuencias entre 4000 y 200 cm^{-1} . Las muestras se diluyeron con KBr seco y nujol, se mezclaron y pulverizaron en mortero de ágata y posteriormente se compactaron a una presión de 6.000 Kg/cm^2 , durante 5 min, obteniéndose pastillas transparentes.

Algunas hidroxisales se han estudiado también con un espectrofotómetro FTIR-NICOLET 60 SX con detector TGS-D.

4. Medidas magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética se han realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la U.C.M.

Las determinaciones de las susceptibilidades magnéticas se han realizado por el método de Faraday en un rango de temperaturas comprendido entre 4.2 y 300 K en un susceptómetro DSM-5. El sistema permite la realización de medidas de un modo totalmente automático y el equipo utilizado permite detectar cambios en la susceptibilidad de tan sólo $2 \cdot 10^{-10}$ mm/g. En relación al momento magnético, la sensibilidad resulta ser de 10^{-6} mm para un campo aplicado de 1.5 T.

Con objeto de conocer $H \cdot \nabla H$ en la zona útil situada entre las piezas polares del electroimán, que es en donde se realiza la medida de la susceptibilidad

magnética, se hizo un calibrado del susceptómetro a partir de productos en los que la variación de la imantación y la susceptibilidad magnética con la temperatura es perfectamente conocida y presenta valores reproducibles (43).

- $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Cuya susceptibilidad magnética sigue la ley de Curie, (44).

$$X_m^{-1} = \frac{T}{15,86}$$

- $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ que presenta una variación de la susceptibilidad magnética del tipo Curie-Weiss (45).

$$X_m^{-1} = T + \frac{0,36}{17,873}$$

- $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cuya susceptibilidad magnética responde a una ley de Curie-Weiss (46).

$$X_m^{-1} = T + \frac{5}{8,70}$$

Las dos primeras sustancias patrón tienen un rango de validez entre 4,2 K y 300 K y la tercera sustancia tiene validez en el rango 4,2 K y 900 K.

El portamuestras utilizado tiene forma cilíndrica y posee una altura total de 12 mm, de los cuales 4 mm corresponden al espacio interior en donde se valora la muestra; los diámetros externo e interno son 4 y 3 mm, respectivamente. Para el diseño de este portamuestras se ha tenido en cuenta

el tamaño de la zona en que $H \cdot \nabla H$ es constante.

Previamente a la realización de las medidas de susceptibilidad magnética es necesario conocer el comportamiento del portamuestras dentro del campo magnético de trabajo y en el rango de temperaturas en el que posteriormente se va a operar para tener en cuenta su contribución en las medidas a realizar.

El material empleado para la fabricación del portamuestras es el denominado KCl-F. Su comportamiento es el característico de un material diamagnético y además apenas varía con la temperatura en el rango 300 K a 15 K. A temperaturas inferiores se observa un ligero aumento de la señal, pero muy inferior al que se produce en otros materiales. La evolución de dicha señal en función de la temperatura se ajusta a una curva del tipo:

$$S = \left[\frac{\alpha + \beta}{T} \right] * H^2$$

Los valores de α y β que mejor se ajustan a los datos del portamuestras son: 1547 y 1161.3 respectivamente.

5. Cinética de los procesos de descomposición térmica.

El estudio experimental de la cinética de la descomposición térmica a partir de los datos termogravimétricos y termodiferenciales, se ha realizado con la aplicación de un método no isoterma (47), mediante el cual se ha podido establecer el mecanismo más probable a través del cual transcurren estos procesos y determinar los parámetros cinéticos característicos.

Como es sabido los procesos de descomposición térmica de sólidos en la mayoría de los casos, se encuentra que la velocidad aumenta exponencialmente con la temperatura, lo que sugiere que las reacciones heterogéneas, obedecen a una ecuación similar a la de Arrhenius.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} * f(\alpha)$$

Donde, α es la fracción de materia que ha reaccionado en un tiempo t ; E_a la energía de activación, $f(\alpha)$ es la función que depende del tipo de mecanismo por el que transcurre la reacción y A el factor preexponencial de Arrhenius.

Las expresiones matemáticas de las funciones $f(\alpha)$ correspondientes a cada uno de los mecanismos, que son los que con más frecuencia se observan en los procesos de descomposición térmica de sólidos, según la clasificación de Sharp et al. (48) se relacionan en la Tabla III.10

TABLA III.10
Mecanismos más comunes que observan en procesos de
descomposición térmica de sólidos
(Clasificación de Sharp)

MECANISMO	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
1) D1 Difusión unidimensional	α^2	$\frac{1}{2}\alpha$
2) D2 Dif. bidimensional Ec. Valensi-Barrer	$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$	$ -1 \ln(1-\alpha) ^{-1}$
3) D4 Dif. tridimensional Ec. de Ginstling-Brounshtein	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	$\left \frac{3}{2}(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} \right ^{-1}$
4) D3 Dif. tridimensional Ec. de Jander	$\left 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \right ^2$	$\left \frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \right ^{-1}$
5) F1 Avrami-Erofeev	$- \ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
6) R2 Cilindro que se contrae	$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$
7) R3 Esfera que se contrae	$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$

En el caso en que la temperatura de la muestra se incremente de forma constante, podemos escribir:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \alpha' = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{Ea}{Rt}} * f(\alpha)$$

Donde β es la velocidad de calentamiento $\frac{dT}{dt}$

Tomando logaritmos, diferenciando como respecto a $\ln(1-\alpha)$ y si pasamos a incrementos finitos para instantes consecutivos y suficientemente próximos del proceso:

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\alpha \ln(1-\alpha)} = -\frac{Ea}{R} * \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} + \frac{\Delta \ln f(\alpha)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$$

Finalmente reordenando esta expresión:

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - \Delta \ln f(\alpha)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = -\frac{Ea}{R} * \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$$

Donde vemos que la presentación del primer miembro de esta ecuación frente a

$$\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$$

debe ajustarse a una recta de pendiente $-\frac{Ea}{R}$

No obstante, el mejor o peor ajuste a una recta no puede adoptarse como criterio de la validez de la $f(\alpha)$ utilizada, ya que, Criado y otros autores (49), al analizar la validez del método de Freeman y Carroll (50) han demostrado

que este tipo de representaciones proporcionan siempre una recta con independencia de la $f(\alpha)$ utilizada. Sin embargo, puesto que esta recta ha de pasar por el origen de coordenadas, si será posible la elección de la mejor función $f(\alpha)$, como aquella que suministre una recta con ordenada en el origen más próximo a cero.

III. ACIDOS β -NAFTALENSULFONICO Y 1,5-NAFTALENDISULFONICO

III. ACIDOS β -NAFTALENSULFONICO Y 1,5-NAFTALENDISULFONICO

1. Acido β -naftalensulfónico

1.1. Síntesis, identificación y composición

El ácido β -naftalensulfónico trihidratado, utilizado en este trabajo, fue obtenido por sulfonación del naftaleno, previa fusión del mismo, manteniendo constante la temperatura de reacción a 160° C. (51)

El proceso de síntesis ha consistido en fundir naftaleno (250 g) y calentar posteriormente la masa fundida hasta la temperatura de 160° C instante en el cual se inicia la incorporación del ácido sulfúrico (225 cm³ de ácido del 97% en peso y densidad de 1,84 g/cm³). La estabilización de la temperatura durante todo el proceso de sulfonación es el factor determinante para la obtención del ácido β -naftalensulfónico. Esto se consigue mediante la agitación constante de la masa de la sulfonación y del control de la velocidad de agregación del ácido así como de la calefacción a que está sometido el proceso de síntesis. Al utilizar este procedimiento se evita la formación casi por completo de los ácidos disulfónicos y la dificultad que entraña la recuperación del exceso de naftaleno puesto que se trabaja con la cantidad justa de sulfúrico para transformar la totalidad del hidrocarburo. En estas condiciones el proceso de la sulfonación se efectúa en el tiempo máximo de 20 minutos. El producto de reacción así obtenido, es un líquido de color claro del que se eliminan los ácidos disulfónicos sin más que añadir agua hasta su precipitación total. Los ácidos disulfónicos se separan por filtración de los cristales formados después de 24 horas. En la solución existe una pequeña cantidad del isómero α -naftalensulfónico originado durante el proceso de sulfonación, su eliminación, así como la obtención del ácido trihidratado libre ha requerido de la preparación de un procedimiento consistente en precipitar el ácido β -naftalensulfónico mediante una disolución de ácido clorhídrico del 10%, manteniendo caliente la mezcla (70° C) y dejada

enfriar a la temperatura de 10° C. El producto así obtenido es un trihidrato del ácido.

El rendimiento, por este procedimiento, es elevado ya que la formación del ácido β -naftalensulfónico se encuentra en torno al 85% correspondiendo el 15% restante a la formación del isómero α -naftalensulfónico. Del 85% del ácido formado, como mínimo, el 80% se obtiene como trihidrato al enfriar la disolución, y como mucho el 5% permanece en las aguas madres. Incluso esta pequeña cantidad la hemos podido extraer cuando la cristalización se realizó en el intervalo de temperaturas de 4 a 7° C.

La masa cristalina así obtenida es el trihidrato del ácido β -naftalensulfónico que, aun cuando se presenta en un estado de pureza alto, conviene purificarlo por cristalizaciones sucesivas mediante su disolución en 100 cm³ de agua caliente (previamente se habrá prensado y filtrado la masa de cristales) y posterior precipitación en frío con una disolución de ácido clorhídrico del 10%.

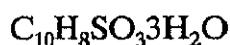
El producto obtenido se presenta en forma de láminas de color marfil estables al aire a temperatura ambiente. La identificación se ha realizado mediante análisis químico y por la determinación de los puntos de fusión del compuesto y de dos derivados orgánicos el cloruro de sulfonilo y la amida. El punto de fusión del compuesto resultó ser de 83° C, el del cloruro de sulfonilo de 76° C y el de la amida de 212° C.

En la tabla III.1 se reflejan los resultados analíticos obtenidos experimentalmente y los calculados.

TABLA III.1
Análisis elemental del ácido β -naftalensulfónico

Resultados	% C	% H
Experimentales	45,5	4,6
Calculados	45,0	5,3

Los resultados analíticos así como la información correspondiente a los puntos de fusión del compuesto y de sus derivados permiten asignar al compuesto sintetizado la siguiente fórmula empírica:



1.2 Solubilidad y densidad

El ácido trihidratado es soluble en agua e insoluble en ácido clorhídrico al 10%. En cuanto a su solubilidad en compuestos orgánicos es insoluble en tetracloruro de carbono, éter y acetona, y soluble en alcohol metílico y etanol.

La densidad se determinó por picnometría a la temperatura de 20°C utilizando tolueno como agente dispersante, obteniéndose como valor medio a la temperatura indicada $D_{20} = 1,40\text{g/cm}^3$.

1.3 Descomposición térmica

Las experiencias de descomposición térmica de este compuesto se han llevado a cabo en atmósferas de nitrógeno y en aire.

a) Descomposición en atmósfera de nitrógeno

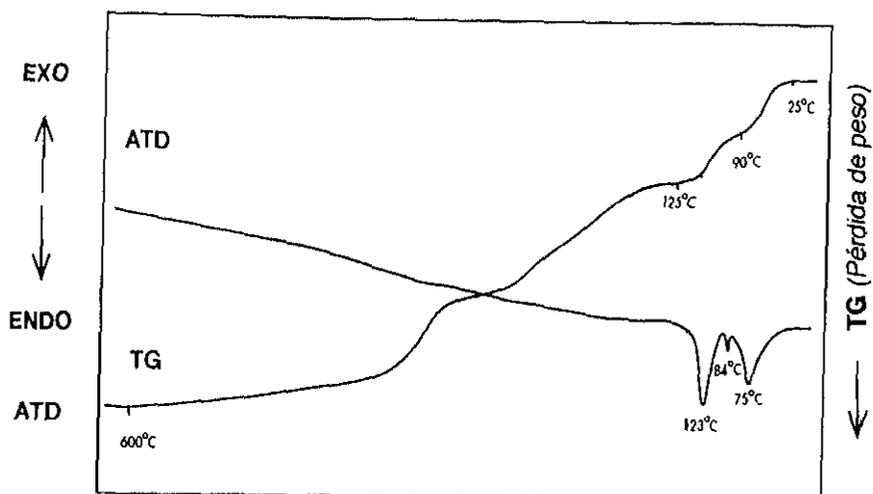
En la figura III.1 se representa una experiencia del proceso de descomposición térmica, en el intervalo de temperaturas de 25 a 600° C. Entre los 25 y 125° C, existe una pérdida de peso en dos etapas, cuyo valor del 20,9%, frente al calculado del 20,6% pone de manifiesto la desaparición, en este primer tramo de la descomposición, de la totalidad de las moléculas de agua presentes en el ácido trihidratado. Con posterioridad, a este fenómeno de deshidratación, la descomposición continua hasta los 600° C, pudiendo apreciarse la existencia de dos tramos poco definidos que ponen de manifiesto la aparición, durante el proceso de demolición térmica del compuesto, de diferentes dominios de estabilidad originados por las reacciones que tienen lugar durante la destrucción del grupo orgánico y que no han podido ser establecidas.

Un estudio más detenido del proceso de deshidratación revela que en el primer escalón, correspondiente al intervalo de temperatura de 25 a 90° C, existe una pérdida experimental de peso del 13,3% que se corresponde con la eliminación de dos de las tres moléculas de agua del hidrato (el porcentaje de pérdida calculado es del 13,7%). Entre los 90 y 125°C tiene lugar la eliminación de la tercera y última de las moléculas de agua del hidrato con un porcentaje de pérdida experimental, para este segundo escalón, del 7,2%, con respecto al calculado del 6,6%.

En la gráfica de A.T.D. correspondiente a este proceso aparecen tres efectos endotérmicos, los dos primeros son debidos a la pérdida de las dos moléculas iniciales de agua y a la fusión del trihidrato cuyo efecto se corresponde con el pico endotérmico situado a los 84° C. Con posterioridad se registra el efecto deshidratación y fusión del monohidrato (pico situado a los 123° C).

FIGURA III. 1

T.G. y ATD del proceso de descomposición térmica del ácido β -naftalensulfónico trihidratado en atmósfera de N_2 .



En la tabla III.2 se recoge el proceso de deshidratación, los intervalos de temperatura entre los que tiene lugar y los porcentajes de pérdida experimental y calculado.

TABLA III.2

Reacciones, temperaturas y pérdidas porcentuales de peso en la deshidratación del ácido β -naftalensulfónico trihidratado

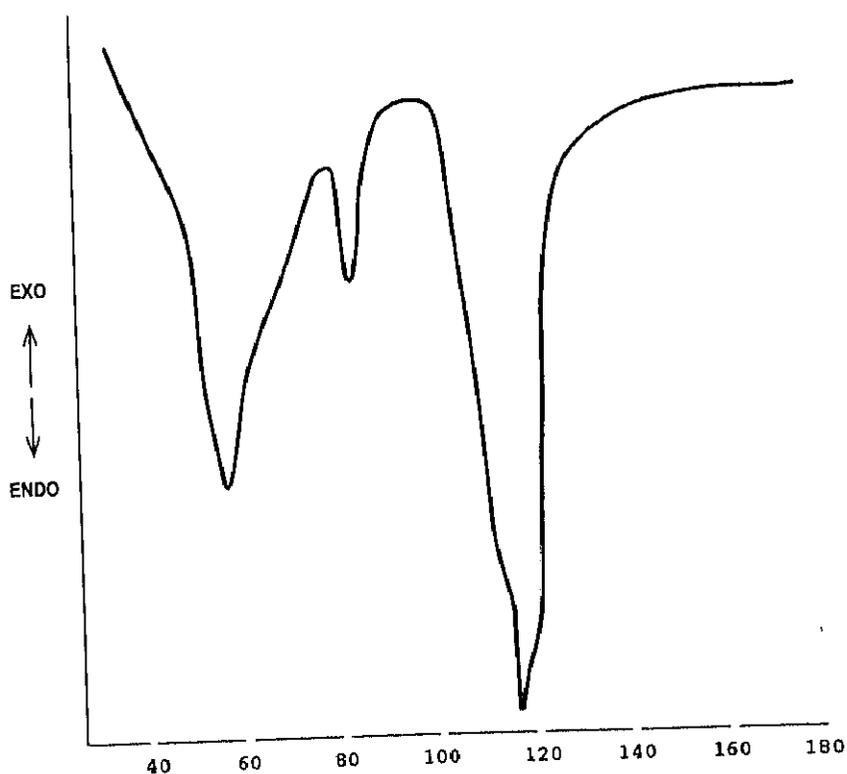
Proceso de deshidratación	Temp.°C	% Exp.	% Calc.
$C_{10}H_8SO_3 \cdot 3H_2O \rightarrow C_{10}H_8SO_3 \cdot 1H_2O + 2H_2O$	15-90	13.2	13.7
$C_{10}H_8SO_3 \cdot H_2O \rightarrow C_{10}H_8SO_3 + H_2O$	90-125	7.2	6.9

La gráfica del D.S.C. de la Figura III.2, que muestra una experiencia efectuada a una velocidad de calentamiento de 10°C/min entre las temperaturas de 30 y 180° C en atmósfera de N₂, confirma los resultados anteriores.

Los efectos caloríficos correspondientes a los procesos de deshidratación y fusión durante el calentamiento están determinados en la gráfica por tres picos. En primer término aparecen los efectos producidos por pérdida de dos moléculas de agua y de la fusión del trihidrato (la temperatura correspondiente a la fusión, 83° C, viene determinada por el segundo pico de la gráfica). Con posterioridad el monohidrato pierde la tercera molécula de agua y funde (P.F. 120° C).

FIGURA III.2

D.S.C. de la deshidratación del ácido β -naftalensulfónico trihidratado



b) Descomposición en atmósfera de aire

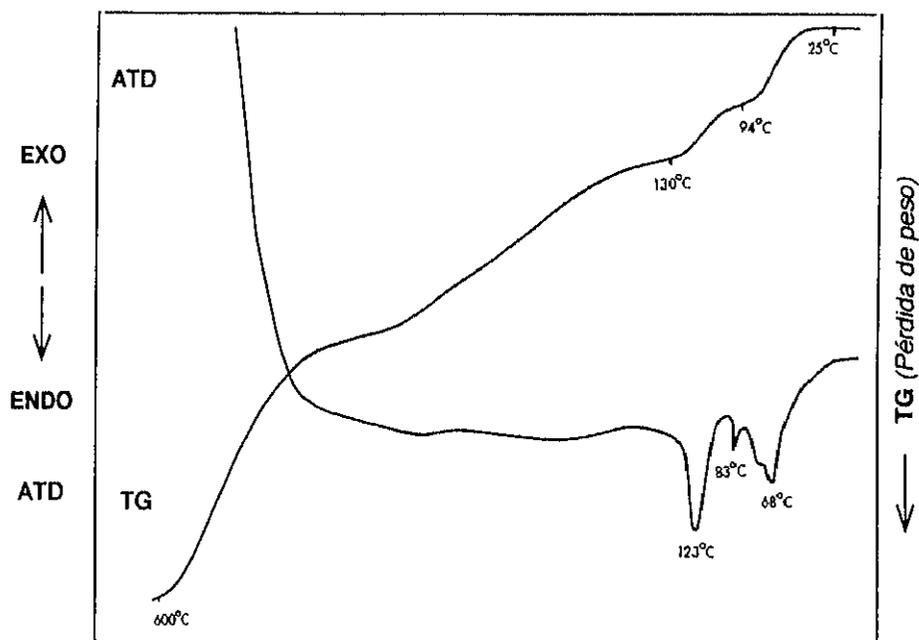
Una experiencia en estas condiciones, entre las temperaturas de 25 y 600° C, se encuentra representada en la Figura III.3. La gráfica del T.G. que en términos generales refleja un proceso bastante semejante al producido en atmósfera de N₂, muestra en primer lugar una pérdida de peso, entre la temperatura ambiente y los 125° C, cuyo valor experimental del 21,0%, frente al calculado del 20,6%, pone de manifiesto la eliminación de la totalidad de las moléculas de agua presentes en el trihidrato. Con posterioridad a la deshidratación la descomposición continua hasta la temperatura de 600° C, no quedando residuo en el crisol debido a que la combustión fue completa.

En el A.T.D. se recogen los efectos endotérmicos, producidos por los procesos de deshidratación y fusión de los hidratos, (P.F. de 83° C para el trihidrato y 123° C para el monohidrato) y el exotérmico de la combustión del grupo orgánico.

Una experiencia posterior, realizada en una termobalanza DUPONT variando las condiciones de calentamiento ($T_i=25^{\circ}\text{C}$, $T_f=250^{\circ}$ y velocidad de calentamiento 2.5°C min.), permitió diferenciar los pasos en los que se produce la eliminación de las moléculas de agua del trihidrato y conocer porcentualmente las pérdidas de peso producidas en cada uno de ellos comprobando que el fenómeno se efectúa en dos fases. En la primera correspondiente al intervalo de temperaturas de 25 a 94° C, existe una pérdida de peso del 14.1 %, equivalente a la eliminación de dos moléculas de agua, en la segunda que tiene lugar entre las temperaturas de 94 a 130° C el porcentaje de pérdida es del 6.9% y se corresponde con la eliminación de la última molécula de agua.

FIGURA III.3.

T.G. y A.T.G. del ácido β -naftalensulfónico en atmósfera de aire



1.4. Difracción de rayos X.

En la bibliografía no hay ninguna referencia respecto a registros de datos por difracción de rayos X de este hidrato, por lo que se ha procedido a caracterizarlo mediante esta técnica y a deducir a partir del difractograma obtenido los parámetros reticulares y simetría del compuesto.

Se ha realizado un difractograma para valores de 2θ comprendido entre 5 y 65 grados utilizando Si en polvo como patrón interno, Figura III.4.

El tratamiento de las líneas observadas mediante el programa TREOR-4 (32), nos da como mejor solución la que se corresponde con un factor de fiabilidad $M=12$ y en la que el programa calcula 36 líneas frente a las 31 observadas. El refinamiento de la celdilla unidad con el programa AFFMA

(35) nos lleva a un compuesto de simetría monoclnica con los siguientes parámetros de celdilla:

TABLA III.3

Parámetros reticulares del ácido β -naftalensulfónico-trihidratado

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Simetría
21.907 (2)	7.178 (1)	9.448 (1)	104.97 (2)	Monoclnica

El volumen de la celdilla esÅ.

Los valores experimentales encontrados para los espaciados, junto con los calculados, las intensidades relativas y los índices de Miller se recogen en la Tabla III.4.

FIGURA III.4

Difractograma de rayos X del ácido β -naftalensulfónico trihidratado

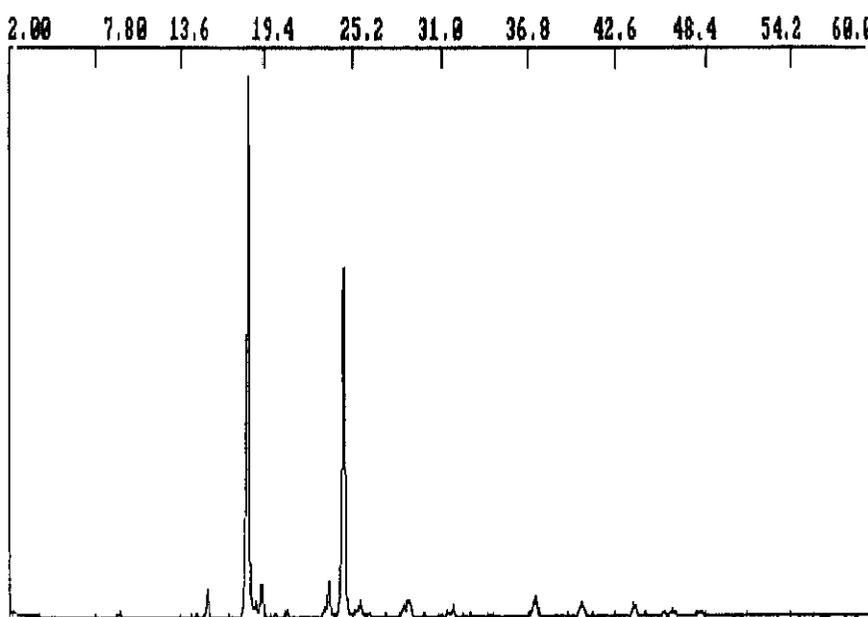


TABLA III.4.

Resultados de difracción de rayos X del ácido β -naftalensulfónico trihidratado

Nº	$d_{exp.}$	$d_{cat.}$	I/I_0	h	k	l
1	9.133	9.128	1.4	0	0	1
2	7.165	7.178	1.2	0	1	0
3	6.154	6.168	1.5	2	0	1
4	5.935	5.940	1.1	2	1	0
5	5.681	5.682	6.3	-1	1	1
6	4.792	4.796	100	-3	1	1
7	4.679	4.678	3.4	2	1	1
8	4.568	4.564	7.0	0	0	2
9	4.376	4.383	1.6	-3	0	2
10	3.739	3.740	8.2	-3	1	2
11	3.599	3.602	69.6	-5	0	2
12	3.448	3.447	4.1	3	0	2
13	3.386	3.389	1.5	2	1	2
14	3.248	3.252	1.1	1	2	1
15	3.111	3.107	2.9	3	1	2
16	3.081	3.084	4.0	4	0	2
17	2.976	2.970	1.0	4	2	0
18	2.886	2.887	0.9	-7	0	2
19	2.834	2.833	1.5	4	1	2
20	2.801	2.801	3.1	0	1	3
21	2.752	2.751	1.0	-5	2	1
22	2.712	2.711	0.9	4	2	1
23	2.597	2.598	1.0	-8	0	2
24	2.444	2.443	1.1	-8	1	2
25	2.4127	2.4131	3.8	3	1	3

N ^o	d _{exp}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l
26	2.2790	2.2820	0.8	0	0	4
27	2.2292	2.2291	3.2	-5	2	3
28	2.1897	2.1898	0.9	-10	0	1
29	2.1111	2.1111	0.8	1	1	4
30	2.0597	2.0584	3.1	-9	1	3
31	2.0341	2.0338	1.0	2	1	4
32	1.9767	1.9767	1.1	5	3	1
33	1.9579	1.9578	2.0	-1	2	4
34	1.9150	1.9150	0.9	7	2	2
35	1.8819	1.8820	1.2	-4	0	5
36	1.4325	1.4325	0.9	1	5	0

1.5 Espectroscopía infrarroja

El espectro de éste compuesto se ha realizado según se describe en el apartado de técnicas experimentales de ésta Memoria.

Su representación gráfica en el rango de frecuencias de 400 a 4000 cm^{-1} está recogida en la figura III.5.

En la asignación llevada a efecto cabe destacar en primer lugar la efectuada para las frecuencias comprendidas en el intervalo de 1187 a 1291 cm^{-1} y que se atribuyen a la vibración de tensión asimétrica (1291 cm^{-1}) y simétrica (1187 cm^{-1}) del grupo SO_3 .

Las vibraciones de deformación asimétrica del SO_3 presentan una banda de intensidad media con tres picos a 472, 483 y 493 cm^{-1} , igualmente se pueden observar dos absorciones de intensidad débil a 550 y 567 cm^{-1} que son asignadas a la deformación simétrica del mismo grupo.

A 743 cm^{-1} aparece una banda que se corresponde con la tensión S-C. La torsión SO_3 se asigna a la frecuencia de 431 cm^{-1} .

A frecuencias mayores aparecen las vibraciones de deformación a 1350 y 3050 cm^{-1} y tensión a 3060 cm^{-1} de C-H. Las vibraciones originadas por la tensión C=C son asignadas a las frecuencias de 1503 y 1592 cm^{-1} .

Por último, es importante señalar la aparición de la vibración de tensión de los O-H asociados del agua en la frecuencia de 3400 cm^{-1} localizada en una banda estrecha que indica una débil asociación de los mismos.

En la tabla III.5 se recogen las asignaciones de frecuencias del espectro de infrarrojos.

TABLA III.5
Asignación de frecuencias en el espectro infrarrojo del
ácido β -nafralensulfónico trihidratado.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad	Asignación
431		Torsión SO ₃
472		Deformación asimétrica SO ₃
483		
493		
550		Deformación simétrica SO ₃
567		
612		Bandas de sustitución en el anillo
622		
640		
658		
676		
825		
869		
914		Vibraciones internas y deformaciones en el anillo
952		
974		
1019		
1066		
1089		
1122		
743		Tensión S-C
1187		Tensión simétrica SO ₃
1291		Tensión asimétrica SO ₃
1350		Deformación C-H anillo
1500		Tensión C=C
1592		
3050		Tensiones C-H
3060		
3400		Tensión OH

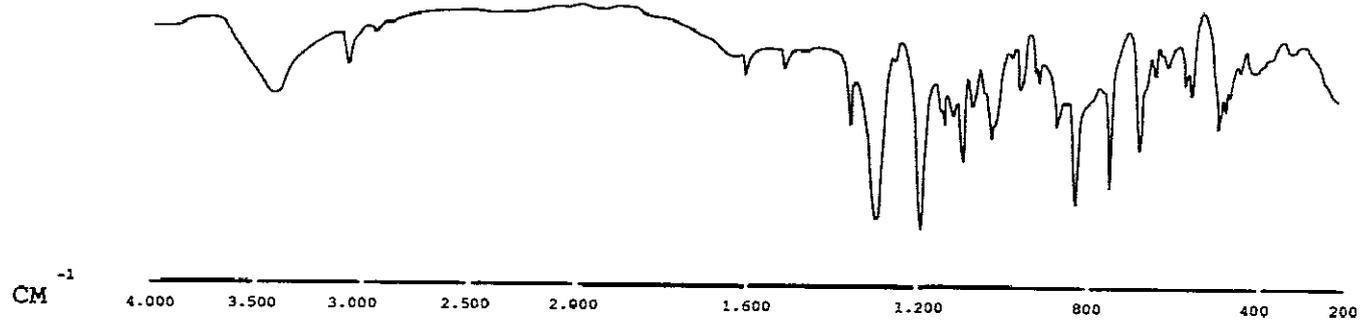


FIGURA III.5

Espectro de infrarrojos del ácido β -naftalensulfónico trihidratado

1.6 Caracterización de los productos de descomposición térmica

La pérdida de peso correspondiente a los procesos realizados en atmósferas inerte y de aire, pone de manifiesto que en la primera etapa de la deshidratación se pierden dos moléculas de agua permaneciendo estable entre las temperaturas de 90 a 150°C un monohidrato del ácido.

Se ha procedido a la obtención de este compuesto calentando el trihidrato durante 24 horas a la temperatura de 70°C y manteniendo el producto así obtenido en un desecador con Cl_2Ca durante 48 horas a vacío.

El análisis químico efectuado por microanálisis del producto así obtenido da los siguientes resultados de la tabla III.6.

TABLA III.6

Análisis elemental del ácido β -naftalensulfónico monohidrato

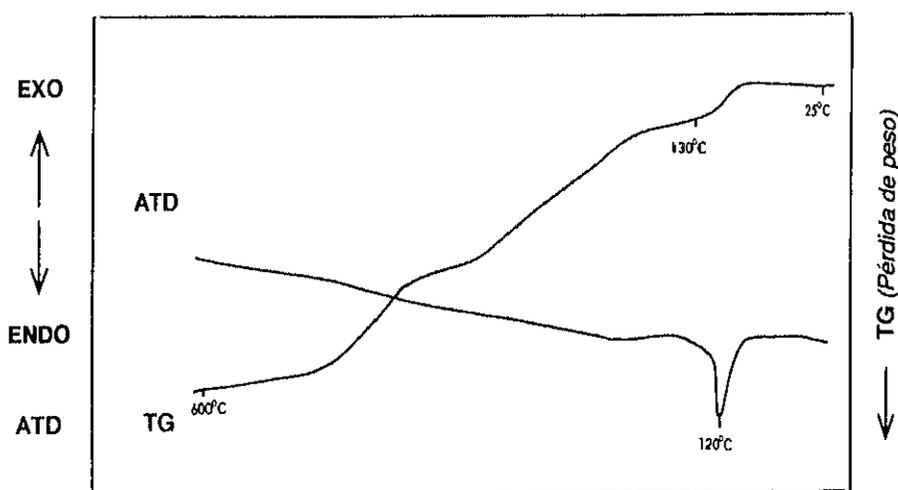
Resultados	% C	% H
Experimentales	52,7	4,8
Calculados	53,0	4,4

El estudio térmico de este compuesto se ha realizado, al igual que en el caso del trihidrato, en experiencias con atmósferas de nitrógeno y de aire.

Uno de los tratamientos realizados (entre la temperatura ambiente, 600°C) se encuentra recogido en la figura III.6 donde se muestra la gráfica de T.G. y A.T.D. hasta los 130°, bajo atmósfera de N_2 pudiendo apreciarse, por el escalón existente en el T.G., la deshidratación del compuesto cuyo valor porcentual de pérdida experimental de peso es del 7,8% respecto de la calculada del 8,0% lo que viene a corroborar la eliminación de una molécula de agua.

FIGURA III-6

T.G. y A.T.D. del monohidrato del ácido β -naftalensulfónico en atmósfera de N_2



En el A.T.D. se refleja el proceso endotérmico correspondiente a esta pérdida de peso a la temperatura de 120°C y al que se encuentra asociado el efecto debido a la fusión del monohidrato.

Asimismo en la Figura III.7, se encuentran representados los efectos caloríficos correspondientes a un D.S.C. efectuado para el mismo compuesto apreciándose la simultaneidad de los procesos de pérdida de la molécula de agua y fusión del monohidrato a la temperatura de 123°C.

En la Figura III.8 se registra entre la temperatura ambiente y 500° C, el proceso en atmósfera de aire. La pérdida porcentual de peso en esta experiencia es de 7,7% igualmente en el A.T.D. se recoge el efecto endotérmico asociado a esta pérdida de peso y a la fusión del compuesto, (123°C).

Finalizada la deshidratación la descomposición térmica continúa en ambas experiencias de forma semejante a la correspondiente a cada uno de los anteriores procesos para el caso del trihidrato.

Al igual que en el caso del trihidrato se ha procedido al registro para los valores de 2θ comprendidos entre 5 y 60° del difractograma de este compuesto.

La aplicación del programa TREOR-4 (32), da como mejor resultado el correspondiente a un valor del factor de fiabilidad $M=12$, en el que se calculan 37 líneas frente a las 25 observadas.

En la tabla III.7 se encuentran recogidos los parámetros reticulares del compuesto que presenta grupo espacial ortorrómbico y un volumen de celdilla de $1.030,7 \text{ \AA}^3$. La tabla III.8 recoge los valores experimentales de los espaciados frente a los calculados, las intensidades relativas y los índices de Miller de este compuesto. En la figura III.9 se representa el difractograma del compuesto.

TABLA III.7

Parámetros reticulares del ácido β -naftalensulfónico monohidratado

a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta = \gamma (^\circ)$	Simetría
11.766	11.328	7.734	90,0	ortorrómbica

FIGURA III.7
D.S.C. del ácido β -naftalensulfónico monohidratado

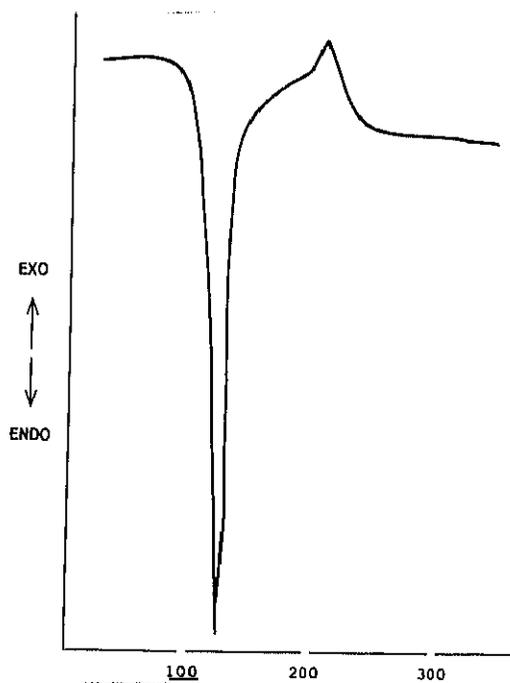


FIGURA III.8
T.G. y A.T.D. del ácido β -naftalensulfónico monohidratado en atmósfera de aire

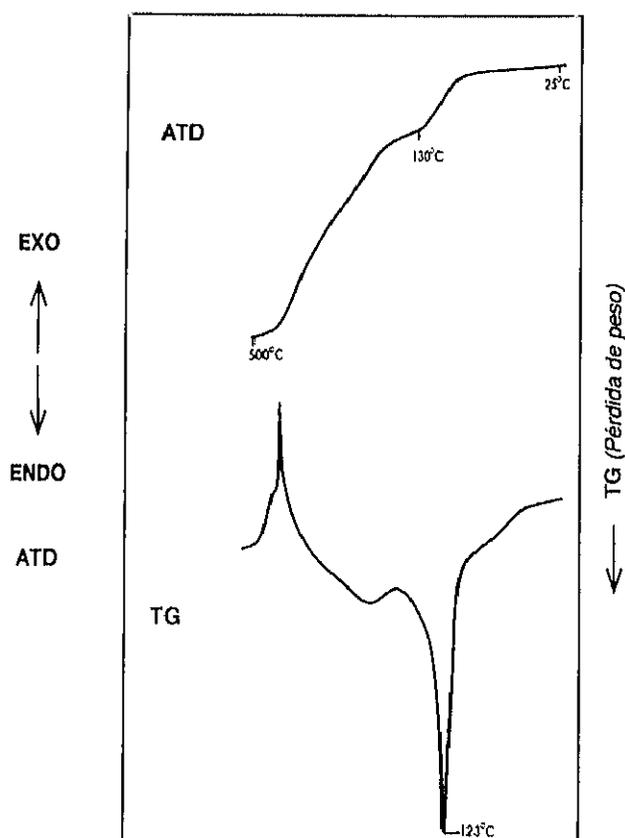


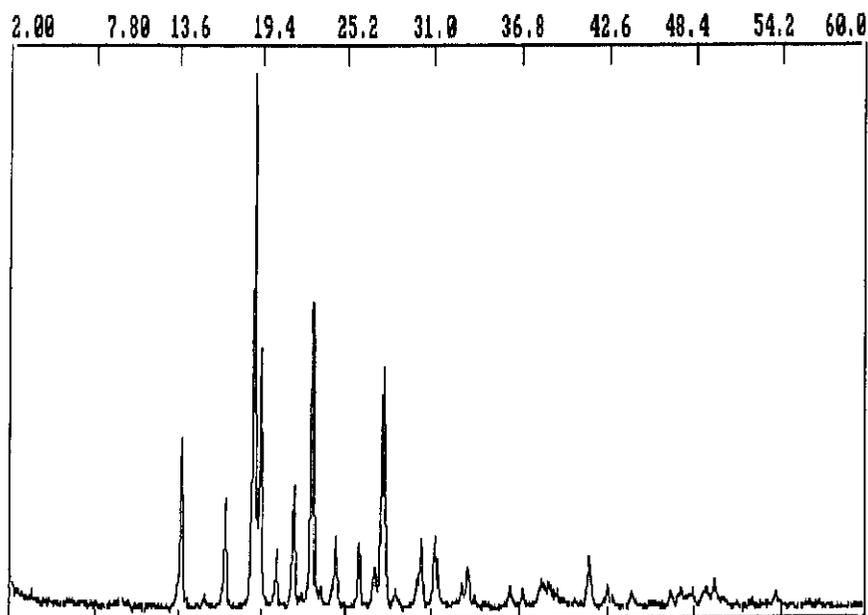
TABLA III.8

Resultados de difracción de rayos X del ácido β -naftalensulfónico monohidratado

Nº	d_{exp}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l
1	6.391	6.392	32.9	0	1	1
2	5.225	5.225	21.6	2	1	0
3	4.692	4.686	100.0	2	0	9
4	4.572	4.573	49.3	0	2	1
5	4.326	4.331	12.2	2	1	1
6	4.078	4.084	24.3	2	2	0
7	3.868	4.870	57.9	0	0	2
8	3.613	3.612	14.8	2	2	1
9	3.388	3.396	13.8	0	3	1
10	3.195	3.196	46.0	0	2	2
11	2.944	2.944	14.1	4	0	0
12	2.849	2.849	14.6	4	1	0
13	2.702	2.702	6.1	0	3	2
14	2.670	2.672	8.7	4	1	1
15	2.475	2.476	5.1	3	2	2
16	2.346	2.347	6.7	0	2	3
17	2.319	2.321	5.9	4	3	0
18	2.175	2.175	10.8	0	5	1
19	2.115	2.116	5.3	2	5	0
20	2.039	2.041	4.3	2	5	1
21	1.934	1.935	4.3	5	3	1
22	1.908	1.909	4.8	1	0	4
23	1.882	1.883	4.6	1	4	3
24	1.831	1.831	6.5	0	2	4
25	1.701	1.703	4.3	0	5	3

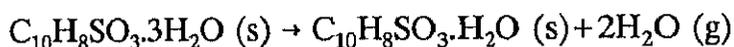
FIGURA III.9

Difractograma de rayos- X del ácido naftalensulfónico monohidratado



1.7. Cinética de la reacción de descomposición térmica del trihidrato en monohidrato

El estudio cinético del ácido β -naftalensulfónico trihidratado se ha realizado a través de los datos recogidos por análisis térmico gravimétrico y solo de la primera etapa de la deshidratación en la cual se pierden dos moléculas de agua:



La segunda etapa en la cual se eliminaría la última molécula de agua y obtendríamos el ácido β -naftalensulfónico anhidro no ha sido posible analizarla.

Los datos correspondientes a esta primera etapa del proceso de deshidratación están recogidos en la Tabla III.9 y el análisis cinético de estos datos de acuerdo con los siete mecanismos considerados se reflejan

en la Tabla III.10. Como puede verse se trata de un mecanismo R₃ (esfera que se contrae), el ajuste a la recta tiene un coeficiente de correlación (0,99), con una ordenada en el origen de 0,003, pendiente - 7742,7 de lo que se deduce una energía de activación de 64,38 KJ.mol⁻¹.

TABLA III.9

Datos correspondientes a la 1ª etapa de la descomposición del ácido β naltalusulfónico obtenidos de las curvas TG y DTG

T (K)	α	α'(K ⁻¹)
318	0,0955	0,0126
323	0,1706	0,0174
328	0,2631	0,0228
333	0,3919	0,0285
338	0,5544	0,0325
343	0,7364	0,0303
348	0,7035	0,0226

TABLA III.10

Análisis cinético de los datos correspondientes a la 1ª etapa de acuerdo con los siete mecanismos considerados

Mecanismo	T	i	m (k)	E*(KJ mol ⁻¹)
D1	- 0,9939	1,257	- 19786,1	164,51
D2	- 0,9945	0,867	- 19995,4	166,25
D3	- 0,9944	0,354	- 19971,3	166,04
D4	- 0,9944	0,687	- 19971,3	166,04
F1	- 0,9988	0,303	- 7742,7	64,38
R2	- 0,9988	0,197	- 7742,7	64,38
R3	- 0,9988	0,003	- 7742,7	64,38

2. Acido 1,5-naftalendisulfónico

2.1 Obtención, identificación y composición

El ácido 1,5-naftalendisulfónico, al igual que el β -naftalensulfónico, es un compuesto no comercializado, por lo que ha sido necesario proceder a su obtención partiendo de una sal disódica del ácido de fórmula $C_{10}H_6S_2O_6Na_2$.

El procedimiento seguido ha consistido en un proceso de intercambio iónico, a través de una columna cuyo relleno estaba constituido por una resina catiónica DOWEX-50 con capacidad de cambio constante para todos los pH.

El método preparatorio seguido ha sido el siguiente:

En primer término se diseñó y montó un aparato intercambiador. Su concepción permite que la disolución acuosa de la sal pase por un lecho de resina catiónica que, contenida en un cilindro de vidrio, reposa sobre una placa filtrante. el aparato permite la adición continua del líquido al intercambiador además de facilitar su regulación y evitar que pueda secarse o producirse burbujas de aire en el relleno. De este aparato se han montado dos ejemplares de forma que, mientras en uno de ellos se lleva a efecto el proceso de intercambio, el otro se encuentra en fase de regeneración; de esta forma se ha trabajado sin interrupción.

La cantidad de sal sódica utilizada en el proceso ha sido la requerida para el agotamiento de la resina contenida en la columna.

La disolución del ácido se concentró hasta un tercio de su volumen, por calentamiento a temperatura inferior a la de ebullición, dejándola en reposo a temperatura ambiente, hasta la formación de una costra de cristales y evaporación total del líquido.

El producto así obtenido se ha mezclado con una disolución en caliente de ácido clorhídrico del 20%, dejándolo enfriar, los cristales formados se han filtrado y vuelto a purificar. A continuación se le elimina el clorhídrico que le acompaña manteniéndole en desecador al vacío con NaOH al 50%, durante tres días, como agente deshidratante.

La identificación del producto obtenido se realizó mediante la preparación de dos derivados orgánicos, el cloruro de sulfonilo y la anilida de puntos de fusión 183 y 249°C respectivamente (52)(53).

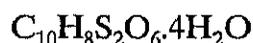
Asimismo se efectuó un microanálisis para determinar el contenido de carbono e hidrógeno en el compuesto. Igualmente se determinó su punto de fusión. El método utilizado fue por calentamiento del producto introducido previamente en un capilar en un aparato Thiele, utilizando como líquido calefactor parafina. El punto de fusión así obtenido es de 245°C (54).

En la tabla III.11 se recogen los resultados experimentales obtenidos por microanálisis y los calculados correspondientes a los porcentajes de carbono e hidrógeno en el compuesto.

Tabla III.11
Análisis elemental del ácido 1,5-naftalendisulfónico

Resultados	% C	% H
Experimentales	33,8	4,0
Calculados	33,3	4,4

Los resultados analíticos, así como la información correspondiente a los puntos de fusión del compuesto y sus derivados, conducen a formularla como un tetrahidrato del ácido con la siguiente fórmula empírica:



2.2. Solubilidad y densidad

El tetrahidrato de este ácido es soluble en agua, metanol y en alcohol etílico, siendo insoluble en disolventes como el éter, tetracloruro de carbono y tolueno, igualmente lo es en clorhídrico al 20%.

Su densidad se determinó por la picnometría utilizando tolueno como agente dispersante resultando ser para la temperatura a la que se efectuó la experiencia (20°C) $D_{20} = 1,47 \text{ gr/cm}^3$.

2.3. Descomposición térmica

Las experiencias del proceso de demolición térmica se efectuaron en atmósferas de nitrógeno y de aire.

a) Descomposición en atmósfera de nitrógeno.

El termograma de una experiencia correspondiente a este proceso aparece recogido en la figura III.10. En primer lugar se observan en la gráfica del T.G. tres escalones consecutivos debidos a la pérdida de las cuatro moléculas de agua que posee el hidrato. Los cálculos de pérdida de peso en el proceso de calentamiento en cada uno de los tramos es del 10,2% para el primero, del 4,8% y 4,7% para los dos siguientes, porcentajes que se corresponden con los calculados por la eliminación de dos moléculas de agua en el tramo inicial y de una en cada uno de los siguientes. La pérdida experimental de peso, en el proceso de deshidratación total, es del 19,70% frente a un 20,1% calculado. Las reacciones del proceso de deshidratación y los intervalos de temperatura entre los que ocurre se recogen en la tabla III.12

TABLA III.12

Reacciones, temperatura o pérdidas porcentuales de peso en la deshidratación del ácido 1,5-naftalendisulfónico tetrahidratado

Proceso de deshidratación	Temp. °C	% Calc.	% Expr.
$C_{10}H_8S_2O_6 \cdot 4H_2O \rightarrow C_{10}H_8S_2O_6 \cdot 2H_2O + 2H_2O$	25-100	10,1	10,2
$C_{10}H_8S_2O_6 \cdot 2H_2O \rightarrow C_{10}H_8S_2O_6 \cdot H_2O + H_2O$	100-127	5,0	4,8
$C_{10}H_8S_2O_6 \cdot H_2O \rightarrow C_{10}H_8S_2O_6 + H_2O$	127-150	5,0	4,7

El compuesto anhidro se mantiene estable desde los 150 a 237 °C, temperatura a partir de la cual empieza el proceso de demolición térmica del anión, circunstancia que se pone de manifiesto en la gráfica a través de la súbita y rápida pérdida de peso que tiene lugar entre esta temperatura y la de 750°C a la cual finaliza el calentamiento en la experiencia. El residuo final es carbono amorfo.

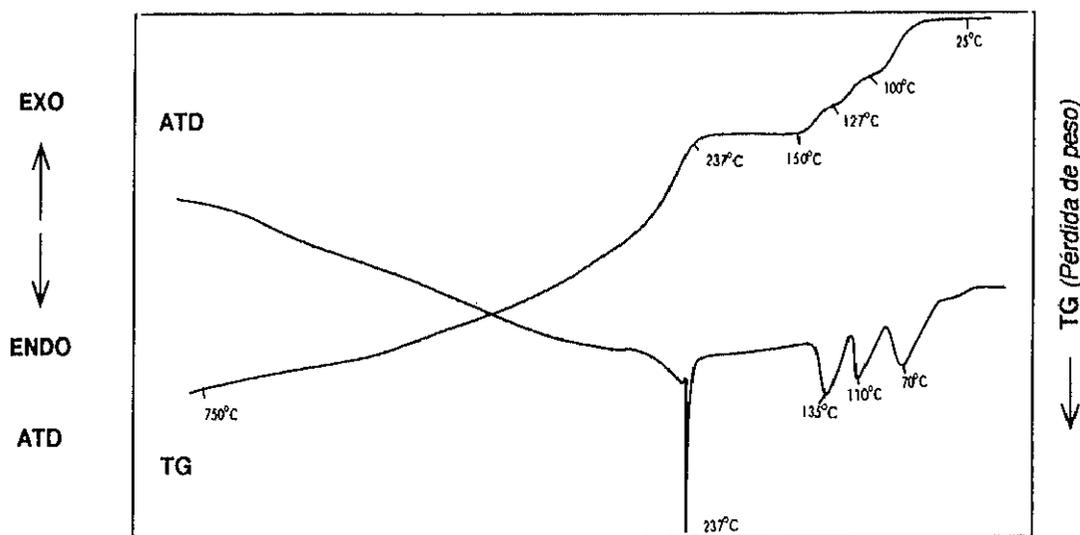
La gráfica del A.T.D. recoge el proceso de la deshidratación mediante tres efectos endotérmicos. En el primero de ellos y a la temperatura de 70°C, se eliminan dos moléculas de agua; la pérdida de las dos restantes corresponden a los efectos cuyos picos se encuentran situados a 110 y 135°C respectivamente.

Posteriormente aparece otro efecto endotérmico debido a la fusión del ácido anhidro (P.F. 237°C).

Esta experiencia nos pone de relieve que la asignación de la temperatura de 237°C para el punto de fusión del ácido tetrahidrato, que aparece generalmente en la bibliografía, corresponde en realidad a la fusión del compuesto anhidro.

FIGURA III.10

T.G. y A.T.D. del ácido 1.5 naftalendisulfónico tetrahidratado



b) Descomposición en atmósfera de aire.

El registro gráfico de la descomposición térmica en atmósfera de aire de este compuesto se recoge en la Figura III.11. Se observa entre las temperaturas de 60 y 170°C, una pérdida de peso del 19,90% de la muestra inicial, que corresponde a la pérdida de las cuatro moléculas de agua presentes en el compuesto tetrahidratado (cálculo teórico 20,1%).

El efecto térmico producido durante este proceso de deshidratación viene reflejado en la gráfica del D.S.C. de la Figura III.12. El valor, en las condiciones de la experiencia, del efecto calorífico originado por el fenómeno, es de 226,04 KJ mol⁻¹ de compuesto inicial, correspondiendo 56.51 KJ por mol de agua desprendida.

FIGURA III.11

T.G. y A.T.D. en atmósfera de aire del ácido 1.5naftalendisulfónico tetrahidratado

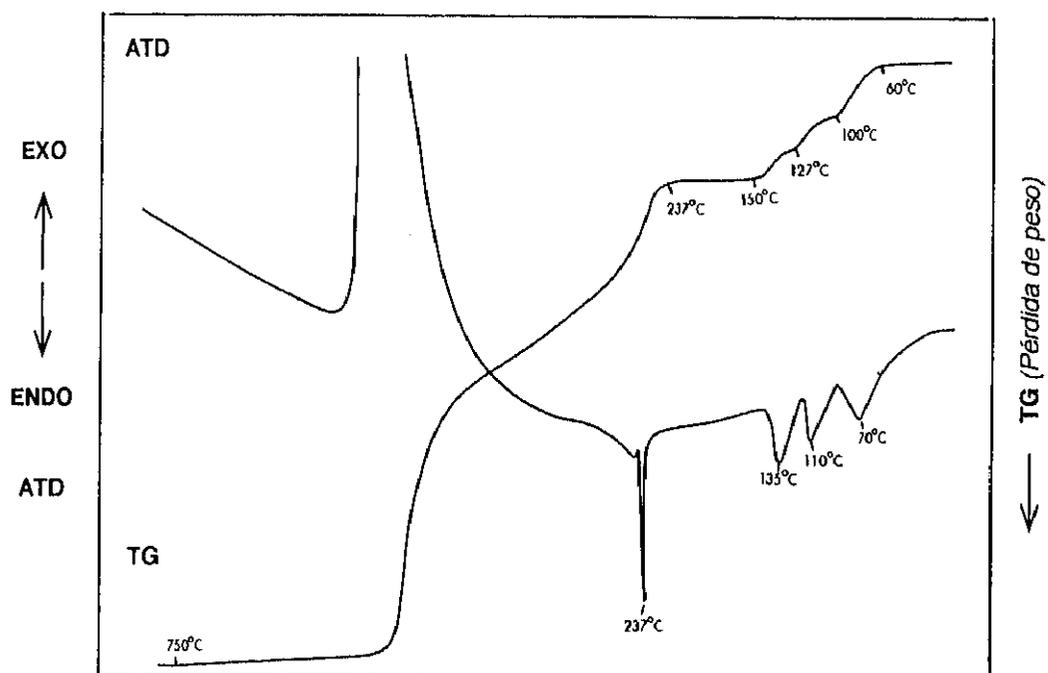
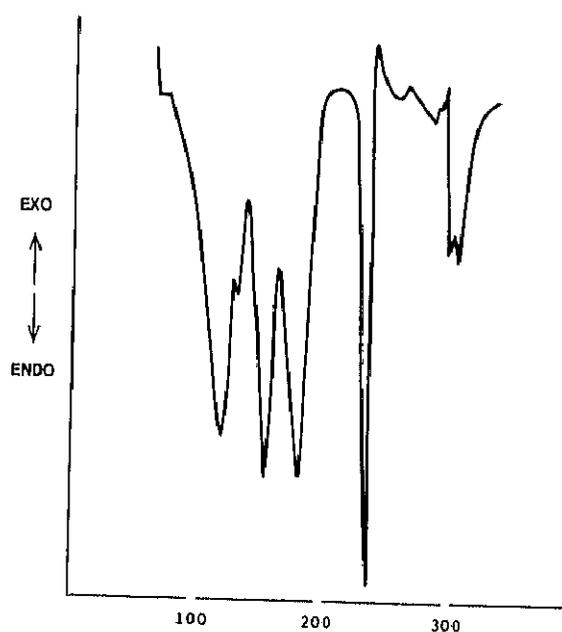


FIGURA III.12

**D.S.C. del ácido 1.5naftalendisulfónico tetrahidratado
entre la temperatura de 60 y 350°C.**



2.4. Cinética de la reacción de descomposición térmica del tetrahidrato en ácido anhidro

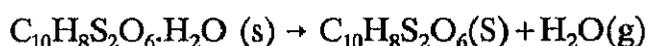
En la figura III.13 se representa el termograma del proceso de deshidratación del ácido 1.5 naftalendisulfónico tetrahidratado, en el proceso pueden observarse tres etapas. La primera correspondiente a la pérdida de 2 moléculas de agua, formándose un ácido dihidratado según la ecuación:



La segunda corresponde a la pérdida de una molécula de agua formándose un ácido monohidratado:



Y finalmente entre los 403 y 421 K se produce la tercera etapa con la deshidratación total del ácido, según:



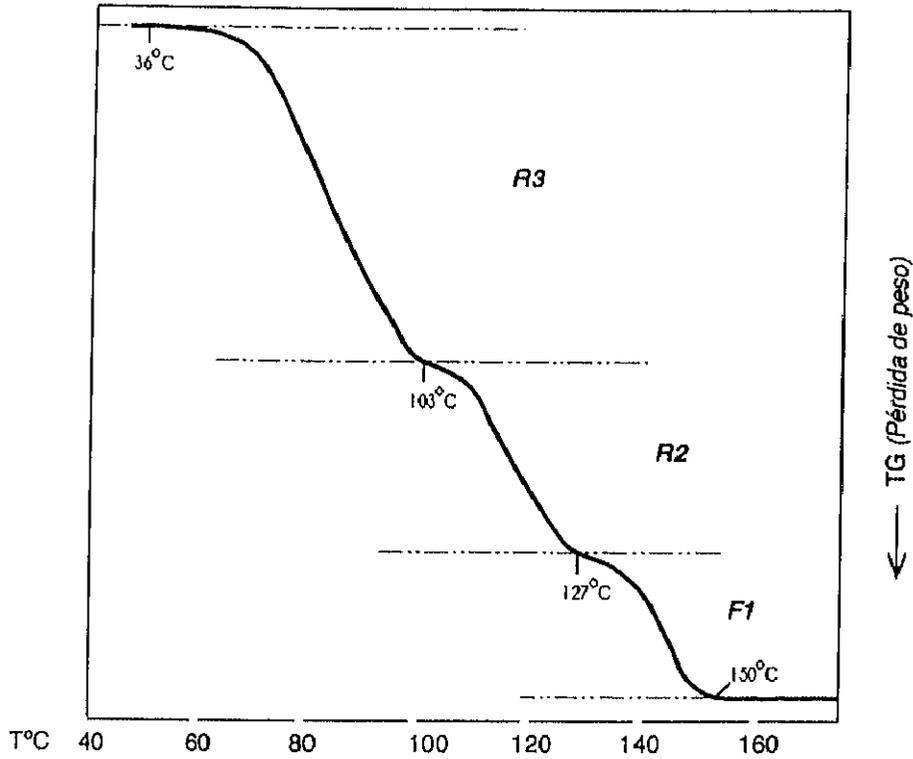
Desde esta representación y su derivada, se pueden obtener las tres tablas con los datos correspondientes a las tres etapas de que consta la deshidratación del ácido 1,5 naftalendisulfónico tetrahidratado.

En la tabla III.13 se presenta los valores del avance de reacción α , la velocidad $\frac{d\alpha}{dT} = \alpha'$ y T para la primera etapa de la deshidratación.

El tratamiento de estos datos para las siete $f(\alpha)$, correspondientes a los siete mecanismos, aplicando el método antes descrito conduce a los resultados del análisis cinético que se presentan en la Tabla III.14.

FIGURA III.13

TG del proceso dehidratación en el ácido 1,5 naftalensulfónico tetrahidratado y mecanismo al que responde.



Como puede verse, sea cual sea la $f(\alpha)$ utilizada, la representación proporciona siempre una recta, como se deduce de los valores de los coeficientes de correlación (próximos a 1). No obstante, solo en un caso la ordenada en el origen de esta recta es prácticamente nula; identificando así inequívocamente la función $f(\alpha)$ correcta, que en este caso es la correspondiente al mecanismo R3 cuya expresión es:

$$f(\alpha) = 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$$

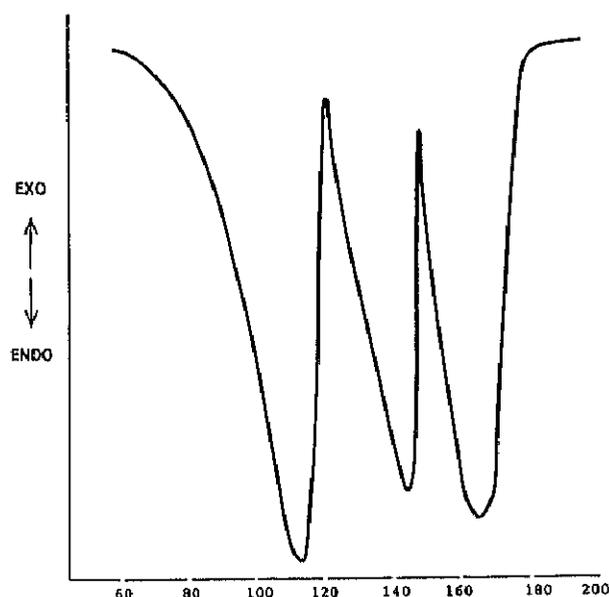
Se trata de un mecanismo de "esfera que se contrae". Se obtiene además un buen ajuste a la recta (-0,9969), de ordenada en el origen 0,0012 y pendiente -10948,6, siendo la energía de activación de 91,03 KJ.mol⁻¹.

Los datos experimentales correspondientes a la segunda etapa del proceso quedan reflejados en la Tabla III.15 y los resultados del análisis cinético figuran en la Tabla III.16.

A la vista de los coeficientes de correlación podemos ver que existe en todos los casos un buen ajuste a una recta, pero además cuando se utiliza la $f(\alpha)$ correspondiente al mecanismo R2 (cilindro que se contrae), se obtiene una ordenada en el origen más próxima a cero (-0,0005), lo que permite afirmar que esta etapa del proceso discurre según un mecanismo de este tipo. En este caso se obtiene un factor de correlación de -0,994 y la pendiente de -17408,1 correspondiente a una energía de activación de 144,74KJ.mol⁻¹.

FIGURA III.14

D.S.C. del proceso de deshidratación en el ácido 1,5 naftalensulfónico tetrahidratado



En la tercera etapa se obtiene el ácido anhídrido y los datos de este proceso se encuentran relacionados en la Tabla III.17. El análisis cinético de los mismos para los siete mecanismos nos conduce a la obtención de los datos que aparecen en la Tabla III.18, de la cual se desprende que el mecanismo más probable por el que transcurre esta última etapa es el conocido como "Ecuación de Avrami-Erofeev" o F1, al que corresponde la $f(\alpha)=1-\alpha$. Siendo, en este caso, el coeficiente de correlación de -0,9893, la ordenada en el origen 0,475, la pendiente -23945,9 y obteniéndose una energía de activación de 199,09 KJ.mol⁻¹.

Se observa un aumento progresivo de la energía de activación para cada etapa a lo largo del proceso, lo cual parece lógico si se tienen en cuenta que al quedar menos agua esta se encontrara más fuertemente unida.

Se ha realizado el análisis cinético también partiendo de los datos que arroja el termograma diferencial (DSC), estando reflejado estos en las Tablas III.19, III.21 y III.23 que corresponden a las tres etapas del proceso.

El análisis cinético correspondiente a estas etapas, ensayando en cada caso los siete mecanismos conducen a los resultados que aparecen en las Tablas III.20, III.22 y III.24.

Como puede verse este análisis proporciona resultados idénticos a los obtenidos por las curvas TG y DTG, si bien se aprecia cierta discordancia en los valores obtenidos, debido probablemente a la diferente precisión de estas técnicas en cada etapa del proceso. Es significativo el diferente valor obtenido para la ordenada en el origen en la tercera etapa al aplicar uno y otro método, quizás como consecuencia de que el DSC es más preciso para analizar esta etapa.

TABLA III.13

Datos correspondientes a la primera etapa de la descomposición obtenidos de las curvas TG Y DTG del ácido 1,5 naftalen disulfónico tetrahidratido

T(K)	α	$\alpha'(k^{-1})$
344	0,1162	0,0142
348	0,1816	0,0195
352	0,2691	0,0249
356	0,3809	0,0308
360	0,5155	0,0358
364	0,6739	0,0370
368	0,8388	0,0314

TABLA III.14

Análisis cinético de los datos correspondientes a la primera etapa de acuerdo con los siete mecanismos considerados

Mecanismos	T	h ₀	m	E ^o (kJmol ⁻¹)
D1	-0,9976	1,241	-25013,7	207,97
D2	-0,9979	0,837	-25243,6	209,88
D3	-0,9979	0,326	-25217,3	209,66
D4	-0,9979	0,659	-25217,3	209,66
F1	-0,9969	-0,218	-10948,6	91,03
R2	-0,9969	0,282	-10948,6	91,03
R3	-0,9969	0,012	-10948,6	91,03

TABLA III.15

Datos correspondientes a la segunda etapa de la descomposición del ácido 1,5 naftalendisulfónico tetrahidratado obtenidos de las curvas TG y DTG

T(K)	α	$\alpha'(k^{-1})$
379	0,0597	0,0226
382	0,1522	0,0310
385	0,2750	0,0411
388	0,4244	0,0497
391	0,5935	0,0566
394	0,7746	0,0601
397	0,9395	0,0533

TABLA III.16

Análisis cinético de los datos correspondientes a la segunda etapa de acuerdo con los siete mecanismos considerados

Mecanismos	T	h ₀	m	E°(kJmol ⁻¹)
D1	-0,9787	1,906	-64680,7	537,77
D2	-0,9803	1,534	-65400,5	543,76
D3	-0,9801	1,019	-65315,9	543,06
D4	-0,9801	1,352	-65315,9	543,06
F1	-0,9944	-0,496	-17408,1	144,74
R2	-0,9944	-0,005	-17408,1	144,74
R3	-0,9944	-0,163	-17408,1	144,74

TABLA III.17

Datos correspondientes a la tercera etapa de la descomposición del ácido 1,5 naftalendisulfónico tetrahidratado obtenidos de las curvas TG y DTG

T(K)	α	$\alpha'(k^{-1})$
403	0,0334	0,0260
406	0,1651	0,0352
409	0,2844	0,0413
412	0,4128	0,0474
415	0,5688	0,0460
418	0,6972	0,0397
421	0,8073	0,0336

TABLA III.18

Análisis cinético de los datos correspondientes a la tercera etapa de acuerdo con los siete mecanismos considerados

Mecanismos	T	h ₀	m	E°(kJmol ⁻¹)
D1	-0,9861	3,615	-77054,5	640,65
D2	-0,9869	3,228	-77720,6	646,19
D3	-0,9868	2,715	-77644,8	645,56
D4	-0,9868	3,048	-77644,8	645,56
F1	-0,9893	0,475	-23945,9	199,09
R2	-0,9893	0,975	-23945,9	199,09
R3	-0,9893	0,809	-23945,9	199,09

TABLA III.19

Datos correspondientes a la primera etapa de la descomposición del ácido 1,5 naftalendisulfónico tetrahidratado obtenidos de las curvas DSC

T(K)	α	$\alpha'(k^{-1})$
358	0,0900	0,0109
363	0,1532	0,0158
368	0,2431	0,0220
373	0,3674	0,0291
378	0,5322	0,0350
383	0,7351	0,0333
388	0,9346	0,265

TABLA III.20

Análisis cinético de los datos correspondientes a la primera etapa de acuerdo con los siete mecanismos considerados

Mecanismos	T	ho	m	E°(kJmol ⁻¹)
D1	-0,9986	0,968	-24820,8	206,37
D2	-0,9989	0,574	-25045,9	208,24
D3	-0,9989	0,063	-25019,6	208,02
D4	-0,9989	0,395	-25019,6	208,02
F1	-0,9987	-0,399	-10708,3	89,03
R2	-0,9987	0,101	-10708,3	89,03
R3	-0,9987	0,045	-10708,3	89,03

TABLA III.21

Datos correspondientes a la segunda etapa de la descomposición del ácido 1,5 naftalendisulfónico tetrahidratado obtenidos de las curvas DSC

T(K)	α	$\alpha'(k^{-1})$
399	0,0761	0,0210
401	0,1221	0,0258
403	0,1789	0,0306
405	0,2447	0,0356
407	0,3205	0,0406
409	0,4073	0,0459
411	0,5039	0,0508
413	0,6118	0,0552
415	0,7266	0,2573
417	0,8477	0,0504
419	0,9587	0,0381

TABLA III.22

Análisis cinético de los datos correspondientes a la segunda etapa de acuerdo con los siete mecanismos considerados

Mecanismos	T	h ₀	m	E°(kJmol ⁻¹)
D1	-0,9827	1,521	-54595,2	953,92
D2	-0,9842	1,143	-55207,6	459,01
D3	-0,9840	0,629	-55135,2	458,41
D4	-0,9840	0,962	-55135,2	458,41
F1	-0,9925	-0,442	-17463,9	145,20
R2	-0,9925	0,058	-17463,9	145,20
R3	-0,9925	0,109	-17463,9	145,20

TABLA III.23

Datos correspondientes a la tercera etapa de la descomposición del ácido 1,5 naftalendisulfónico tetrahidratado obtenidos de las curvas DSC

T(K)	α	$\alpha'(k^{-1})$
425	0,0447	0,0201
429	0,1457	0,0307
433	0,2916	0,0413
437	0,4744	0,0483
441	0,6700	0,0481
445	0,8491	0,0368
449	0,9614	0,0177

TABLA III.24

Análisis cinético de los datos correspondientes a la tercera etapa de acuerdo con los siete mecanismos considerados

Mecanismos	T	h ₀	m	E°(kJmol ⁻¹)
D1	-0,9828	2,653	-81236,4	675,42
D2	-0,9842	2,294	-82070,9	682,36
D3	-0,9840	1,777	-81971,2	681,53
D4	-0,9840	2,110	-81971,2	681,53
F1	-0,9969	0,028	-23915,9	198,84
R2	-0,9969	0,528	-23915,9	198,84
R3	-0,9969	0,362	-23915,9	198,84

2.5. Difracción de rayos X

El espectro de difracción de rayos X del compuesto se ha obtenido por el método del polvo cristalino. se añadió **Si** en polvo como patrón interno con objeto de corregir los valores de los espaciados medidos en el diagrama respecto de los de dicho patrón.

El análisis de las reflexiones observadas se realizó con el programa de cálculo TREOR-4 (32), cuyo mejor resultado corresponde a un valor del factor de fiabilidad $M=12$, en el que se calculan 56 líneas frente a las 43 observadas.

Los parámetros reticulares calculados figuran en la tabla III.25. Presenta una simetría monoclinica y un volumen de celdilla de 731.45 \AA^3 . La tabla III.26 recoge los valores experimentales y calculados de los espaciados, las intensidades relativas y los índices de Miller del ácido 1,5-naftalendisulfónico. En la figura III.15 se presenta el difractograma.

TABLA III.25

Parámetros reticulares del ácido 1,5 Naftalenosulfónico tetrahidratado

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Simetría
11.407 (2)	0.065 (2)	7.191 (2)	100.42 (2)	Monoclinica

TABLA III.26

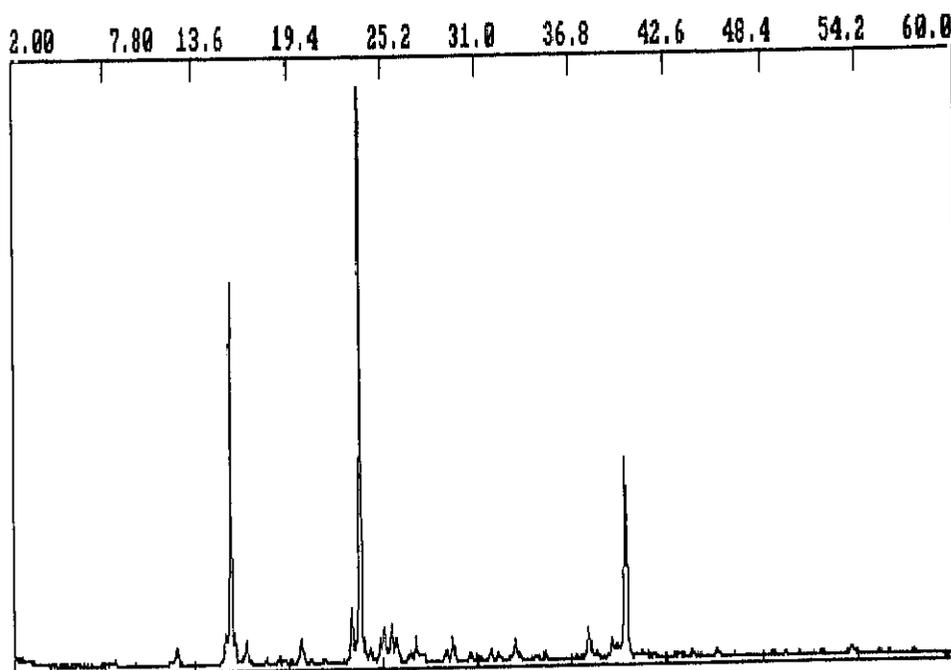
Resultados de difracción de rayos X del ácido 1,5-naftalensulfónico tetrahidratado

Nº	d_{exp}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l
1	7.064	7.072	9.8	0	0	1
2	5.618	5.609	58.7	2	0	0
3	5.302	5.302	20.0	-1	1	1
4	4.742	4.742	6.0	1	1	1
5	4.266	4.2709	6.0	-2	1	1
6	3.818	3.816	12.9	0	2	1
7	3.738	3.739	100.0	3	0	0
8	3.557	3.562	10.8	-1	0	2
9	3.532	3.536	14.9	0	0	2
10	3.459	3.459	10.6	3	1	0
11	3.314	3.315	14.9	-1	1	2
12	3.270	3.270	13.3	-2	0	2
15	3.216	3.210	5.6	1	0	2
16	3.075	3.076	3.1	-2	1	2
17	3.020	3.021	8.8	3	2	1
18	2.921	2.919	3.9	3	1	1
19	2.886	2.884	4.0	3	2	0
20	2.838	2.838	1.1	-3	0	2
21	2.809	2.811	4.2	-3	2	1
22	2.709	2.708	2.7	-3	1	2
23	2.680	2.680	1.6	4	1	0
24	2.658	2.660	6.6	2	3	0
25	2.551	2.550	2.8	3	2	1

Nº	d_{exp}	d_{cal}	I/I_0	h	k	l
26	2.419	2.421	1.7	-4	0	2
27	2.371	2.373	9.8	-4	2	1
28	2.340	2.340	0.9	-4	1	2
29	2.316	2.316	4.5	-1	1	3
30	2.244	2.243	35.2	5	0	0
31	2.192	2.192	2.5	-5	1	1
32	2.156	2.158	2.8	3	3	1
33	2.095	2.096	2.4	3	2	2
34	2.071	2.071	3.1	-2	2	3
35	1.985	1.965	2.6	5	1	1
36	1.878	1.878	2.1	-1	3	3
37	1.853	1.853	2.0	-6	1	1
39	1.801	1.801	1.6	5	3	0
40	1.756	1.756	1.5	5	0	2
41	1.698	1.698	3.2	-2	5	1
42	1.603	1.603	1.5	7	0	0
43	1.429	1.429	2.1	7	2	1

FIGURA III.15

Difractograma de rayos X del ácido 1,5-naftalensulfónico tetrahidratado



2.6. Espectroscopía infrarroja

El espectro infrarrojo del ácido 1,5-naftalendisulfónico tetrahidratado, en el rango de frecuencias de 400 a 4000 cm^{-1} aparece representado en la figura III-16. En la tabla III.26 su asignación de frecuencias.

La asignación de las frecuencias características del grupo SO_3 para éste compuesto, presenta bandas de tensión asimétrica en el tramo de frecuencias comprendido entre 1152 y 1246 cm^{-1} , como era de esperar de la presencia de dos grupos sulfónicos en un medio sólido. La tensión asimétrica viene asignada a la banda de 1048 cm^{-1} .

A las vibraciones de deformación asimétrica y simétrica del grupo SO_3 les corresponden las frecuencias 570 y 530 cm^{-1} respectivamente. Los picos existentes a 771 y 795 cm^{-1} , corresponden a las tensiones S-C, y el de 465 cm^{-1} al de torsión del grupo SO_3 .

A 1500 cm^{-1} aparece una banda que se asigna a las deformaciones debidas a los dobles enlaces del anillo aromático.

Las deformaciones del anillo, así como las vibraciones internas, tienen lugar en el tramo de 400 a 1000 cm^{-1} .

Por último, la banda de tensión de los grupos O-H asociados al agua se corresponde con la frecuencia de 3200 cm^{-1} . En esta banda no aparecen hombros apreciablemente marcados lo que pone de manifiesto una gran asociación de los mismos a través de enlaces de hidrógeno.

TABLA III.26
Asignación de frecuencias en el espectro infrarrojo del
ácido 1,5-naftalendisulfónico tetrahidratado

Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
465	Torsión SO ₃
530	Deformación simétrica SO ₃
570	Deformación asimétrica SO ₃
611	Bandas de sustitución en el anillo
661	
771	Tensiones S-C
793	
1048	Tensión simétrica SO ₃
1167	Tensión asimétrica SO ₃
1201	
1227	
1246	
1271	Deformación C-H
1500	Vibraciones debidas al sistema de dobles enlaces del anillo
1727	Deformación O-H
2835	Tensiones C-H
2925	
3200	Tensión O-H

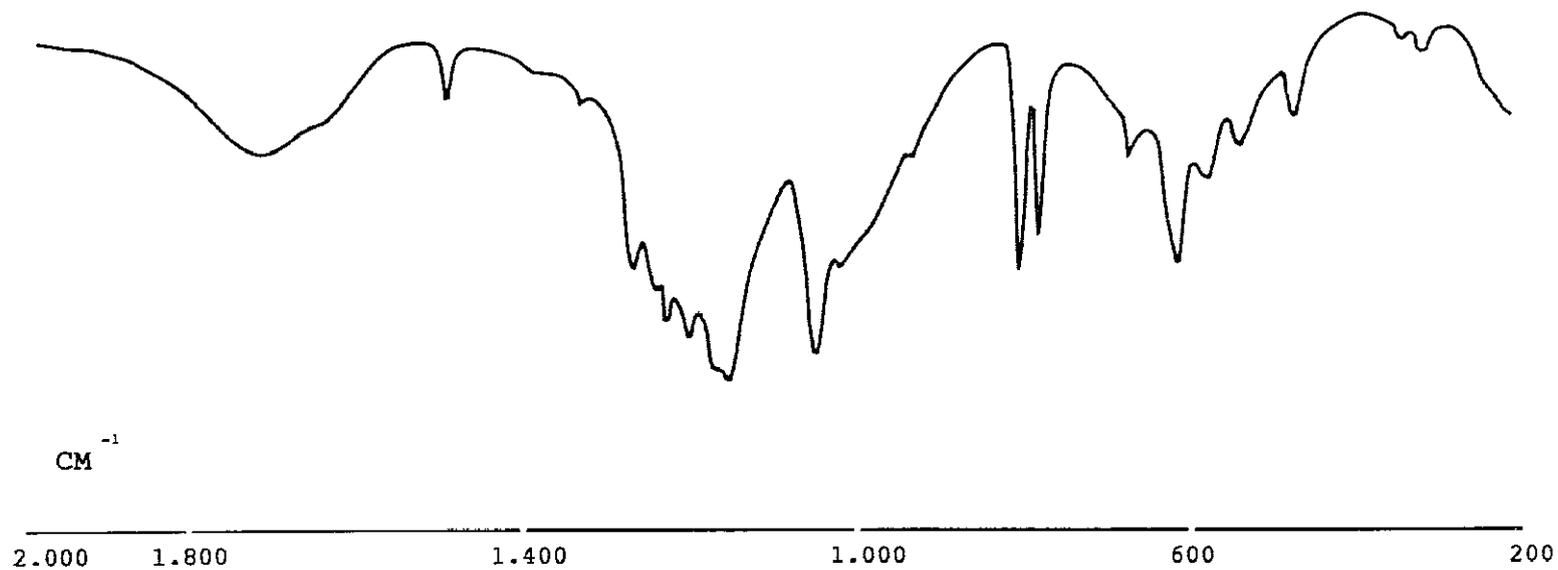


FIGURA III.16
Espectro en el infrarrojo del ácido 1,5 naftalendisulfónico tetrahidratado

IV. SALES DE Ni, Co y Cu DEL ACIDO β -NAFTALENSULFONICO

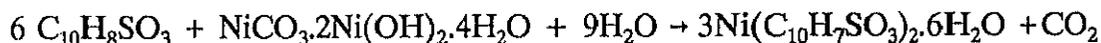
IV. SALES DE NIQUEL(II), COBALTO(II) Y COBRE(II) DEL ACIDO β -NAFTALENSULFONICO.

1. β -Naftalensulfonato de Níquel(II).

1.1. Preparación

Esta sal se ha obtenido por la reacción del ácido β -naftalensulfónico con carbonato básico de níquel. El producto obtenido al que se hicieron diferentes recristalizaciones, se presenta en forma de cristales de color verde claro y es estable al aire a temperatura ambiente. La reproducibilidad de los resultados se verificó mediante difracción de rayos X por el método de polvo.

El proceso de formación de este compuesto podemos expresarlo mediante la siguiente ecuación química:



1.2. Composición, solubilidad y densidad

Los resultados analíticos en sólidos y los obtenidos en solución son los que se recogen en la Tabla IV.1. El procedimiento de análisis del níquel se efectuó según lo descrito en el Apartado II de este estudio. El contenido en carbono se cuantificó por microanálisis con un analizador Perkin Elmer 240 C.

TABLA IV.1.
Análisis del $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Resultados	% C	% Ni
Experimentales	40.0	10.0
Calculados	41.2	10.1

Los resultados obtenidos conducen a formular el compuesto como una sal hexahidratada con la siguiente fórmula empírica



Los resultados obtenidos de la solubilidad de esta sal en agua entre las temperaturas de 25 a 60°C se recogen en la Tabla IV.2.:

TABLA IV.2
Solubilidad en agua a diferentes temperaturas del $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Temperatura °C	25	35	45	55	60
Solubilidad g/l	0.590	0.656	0.922	1.321	1.463

El compuesto es soluble en metanol e insoluble en éter etílico, tetracloruro de carbono, bromoformo y acetona. En caliente esta sal es soluble en etanol.

La densidad se determinó por picnometría a la temperatura de 20°C utilizando tolueno como agente dispersante, obteniéndose como valor medio de la densidad para este compuesto a la indicada temperatura $D_{20} = 1,59 \text{ g/cm}^3$.

1.3. Estructura cristalina

La estructura ha sido resuelta por difracción de rayos X, sobre monocristal utilizando métodos de Patterson y Fourier y se ha refinado por mínimos cuadrados de matriz completa. En la bibliografía no existe información sobre la estructura cristalina de este compuesto. Se obtuvieron cristales que han permitido la resolución estructural a partir de la selección de un cristal prismático de dimensiones: 0.10 x 0.15 x 0.20 mm.

El resultado muestra un compuesto con simetría monoclnica grupo espacial $P2_1/n$, cuyos datos cristalogrficos experimentales y de resolucin figuran en la Tabla IV.3.

Los datos correspondientes a las coordenadas atmicas y parmetros trmicos U_{eq} , expresados como $U_{eq} = 1/3 \sum (U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j \cdot \cos(a_i \cdot a_j)) \cdot 10^{-4}$ figuran en la Tabla IV.4. Igualmente en la Tabla IV.5. se recogen los datos correspondientes a las distancias interatmicas y ngulos de enlace.

Una proyeccin de la celdilla unidad, vista a lo largo del eje **b**, se representa en la Figura IV.1. Los tomos de Ni, en posicin especial en un centro de inversin ocupan los vrtices y el centro de la celdilla unidad.

FIGURA IV.1

Celdilla Unidad del β -Naftalensulfonato de Ni Hexahidratado

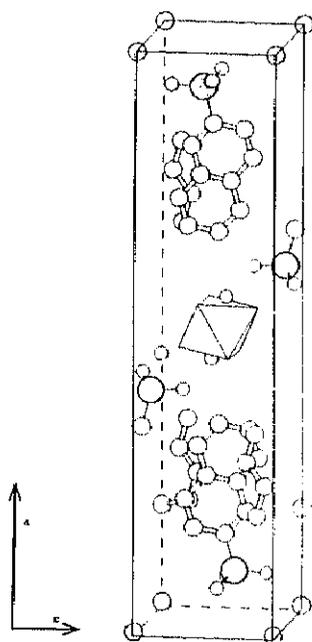


TABLA IV.3

Datos cristalográficos experimentales de resolución y refinamiento de estructura del β -Naftalensulfonato de Ni(II) Hexahidratado

DATOS CRISTALOGRAFICOS	
* Peso molecular	581.248
* Hábito cristalino	Prismas transparentes verdes
* Simetría	Monoclínico
* Grupo espacial	$P2_1/n$
* Determinación celdilla Unidad	Mínimos cuadrados con 25 reflexiones
* Dimensiones celdilla Unidad	$a=7.090(2)\text{Å}; b=6.267(2)\text{Å}, c=26.805(2)\text{Å}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 91.49(3)^\circ$
* Empaquetamiento	
- Volumen	1190.6 (5) Å ³
- Z	2
- Densidad	1.621 g.cm ⁻³
- F (0 0 0)	604
DATOS EXPERIMENTALES	
* Técnica	Difractómetro Phillips P ω 1100 Monocromador grafito, Nonius C10 ⁻⁴
* Radiación	MoK α
* N ^o de reflexiones independientes	3454
* N ^o de reflexiones observadas	2283
* Rango de hkl	-99,08,037 (Sen θ/λ)mx.0.7
* Valor de Rint	0.006
* Corrección de absorción	0.716 1.334
RESOLUCION Y REFINAMIENTO	
* Modo de resolución	Patterson y métodos directos
* Modo de refinamiento	Mínimos cuadrados
* Parámetros	
- Número de variables	212
- Grados de libertad	2071
- Relación de libertad	10.7
* Átomos de hidrógeno	Síntesis de diferencias
* Desviación final/error	0.02
* Esquema - ω	Empirico $\langle \omega \Delta^2 F \rangle V_r / Fd > 0 \langle \text{Sen} \theta / \lambda \rangle$
* R y R ω final	0.0041 . 0.046
* Computadora y programas	Wax 11/750, Dirdif, X ray-76, Pesos, Parst.

TABLA IV.4
Coordenadas y parámetros térmicos de los átomos no Hidrógeno

ATOMO	X/a	Y/b	Z/c	Ueq
C1	0.9549(6)	-0.1383(8)	0.2021(2)	437(13)
C2	1.0088(7)	-0.0002(10)	0.1670(2)	591(17)
C3	1.0736(6)0.	0.2054(9)	0.1797(2)	533(15)
C4	1.0823(5)	0.2691(8)	0.2280(2)	441(13)
C5	1.0348(4)	0.1887(6)	0.3166(1)	318(10)
C6	0.9814(4)	0.0496(5)	0.3521(1)	275(92)
C7	0.9190(5)	-0.1593(6)	0.3398(1)	348(11)
C8	0.9097(5)	-0.2201(7)	0.2910(2)	409(12)
C9	0.9621(5)	-0.0781(7)	0.2530(1)	370(11)
C10	1.0265(5)	0.1293(6)	0.2657(1)	331(11)
S1	0.9979(1)	0.1169(1)	0.4160(0)	269(2)
O1	1.0000(3)	0.3485(4)	0.4190(1)	358(70)
O2	0.8328(4)	0.0243(4)	0.4388(1)	397(8)
O3	1.1725(4)	0.0243(4)	0.4388(1)	387(8)
Ni1	0.5000	0.5000	0.5000	251(2)
O4	0.7125(4)	-0,3917(5)	0.4565(1)	470(10)
O5	0.5026(4)	-0,784(5)	0.4643(1)	475(10)
O6	0.2986(4)	-0,3915(5)	0.4504(1)	451(10)

TABLA IV.5
Distancias interatómicas

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C1--C2	1.341(7)	C1--C9	1.416(6)
C2--C3	1.407(8)	C3--C4	1.354(6)
C4--C10	1.404(6)	C5--C6	1.352(5)
C5--C10	1.412(5)	C6--C7	1.418(5)
C6--S1	1.765(4)	C7--C8	1.363(6)
C8--C9	1.409(6)	C9--C10	1.416(6)
S1--O1	1.454(3)	S1--O2	1.455(3)
S1--O3	1.451(3)	Ni1--O4	2.045(3)
Ni1--O5	2.021(3)	Ni1--O6	2.043(3)

El átomo de níquel está coordinado con seis átomos de oxígeno de las moléculas de agua formando un octaedro poco distorsionado. Las distancias Ni-O en el poliedro de coordinación se recogen en la Tabla IV.6.

En la Tabla IV.7. se indican los posibles enlaces de Hidrógeno y sus coordenadas y parámetros térmicos.

TABLA IV.6
Distancias Ni-O en el poliedro de coordinación

Enlace	Distancia Å	Angulo	Valor(°)
Ni1--O5 (x2)	2.021 (3)	O5--Ni--O6	90.0 (1)
Ni1--O4 (x2)	2.045 (3)	O4--Ni--O5	90.4 (1)
Ni1--O6 (x2)	2.043 (3)	O4--Ni--O6	91.8 (1)

La numeración de los átomos hace referencia a la existente en la Figura IV.2. donde se muestra la configuración del ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cuya peculiaridad consiste en una ligera distorsión debida al enlace Ni1--O5 cuya distancia de enlace es ligeramente inferior a las otras dos. Debido a esto y a la pequeña variación de los ángulos de enlace puede considerarse que el octaedro de coordinación en el ion hexacuato es prácticamente regular.

El grupo sulfónico es en el caso que nos ocupa un tetraedro con el átomo de azufre en su interior y en el que las distancias O-S son muy similares. La unión con el grupo naftaleno se realiza a través del carbono C6. El átomo de azufre se encuentra situado prácticamente en el plano del grupo naftaleno siendo su desviación de -0.060(2) Å.

Por lo que respecta al grupo naftaleno muestra una disposición casi planar, ya que tanto los enlaces entre los átomos de carbono como sus ángulos están prácticamente situados en el mismo plano.

La máxima separación de estos respecto del plano corresponde a los carbonos C3 y C7 con desviaciones de 0.011(5) y -0.011(4) Å respectivamente.

Al igual que ocurre en otros sulfonatos (55), el empaquetamiento molecular se realiza mediante enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua de coordinación y los oxígenos de los radicales sulfónicos de su entorno, Figura IV.3.

TABLA IV.7
Coordenadas y parámetros térmicos de los átomos de Hidrógeno

ATOMO	X/a	Y/b	Z/c	U_{eq}
H1	0.911(7)	0.267(9)	0.195(2)	26(14)
H2	1.004(4)	0.064(4)	0.135(1)	2(5)
H3	1.144(9)	0.303(11)	0.152(3)	48(22)
H4	1.146 (5)	0.411(7)	0.236(2)	9(10)
H5	1.073(4)	0.321(5)	0.326(1)	5(6)
H7	0.862(6)	0.255(8)	0.368(2)	37(13)
H8	0.869(4)	0.362(5)	0.282(1)	0(7)
H41	0.801(6)	0.476(7)	0.444(2)	39(11)
H42	0.750(4)	0.269(6)	0.460(1)	16(7)
H51	0.393(10)	0.829(11)	0.450(3)	86(23)
H52	0.601(10)	0.819(11)	0.448(3)	29(21)
H61	0.212(5)	0.476(7)	0.444(1)	24(9)
H62	0.254(4)	0.291(5)	0.451(1)	13(6)

FIGURA IV.2
Configuración del ión $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

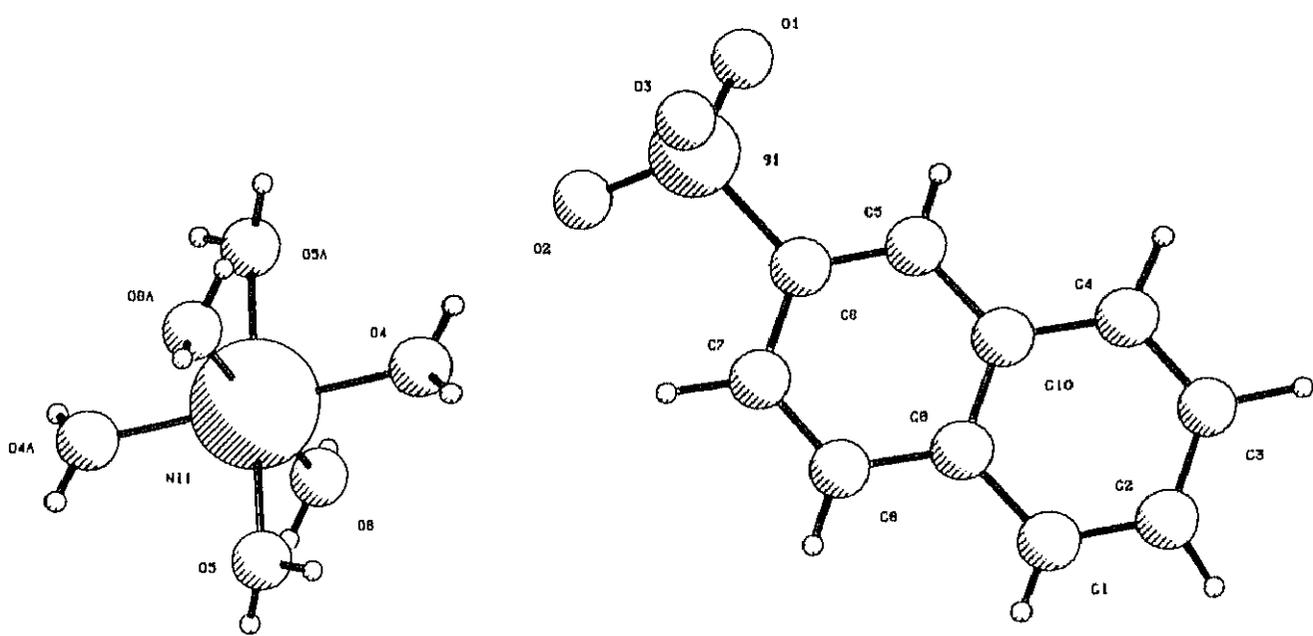
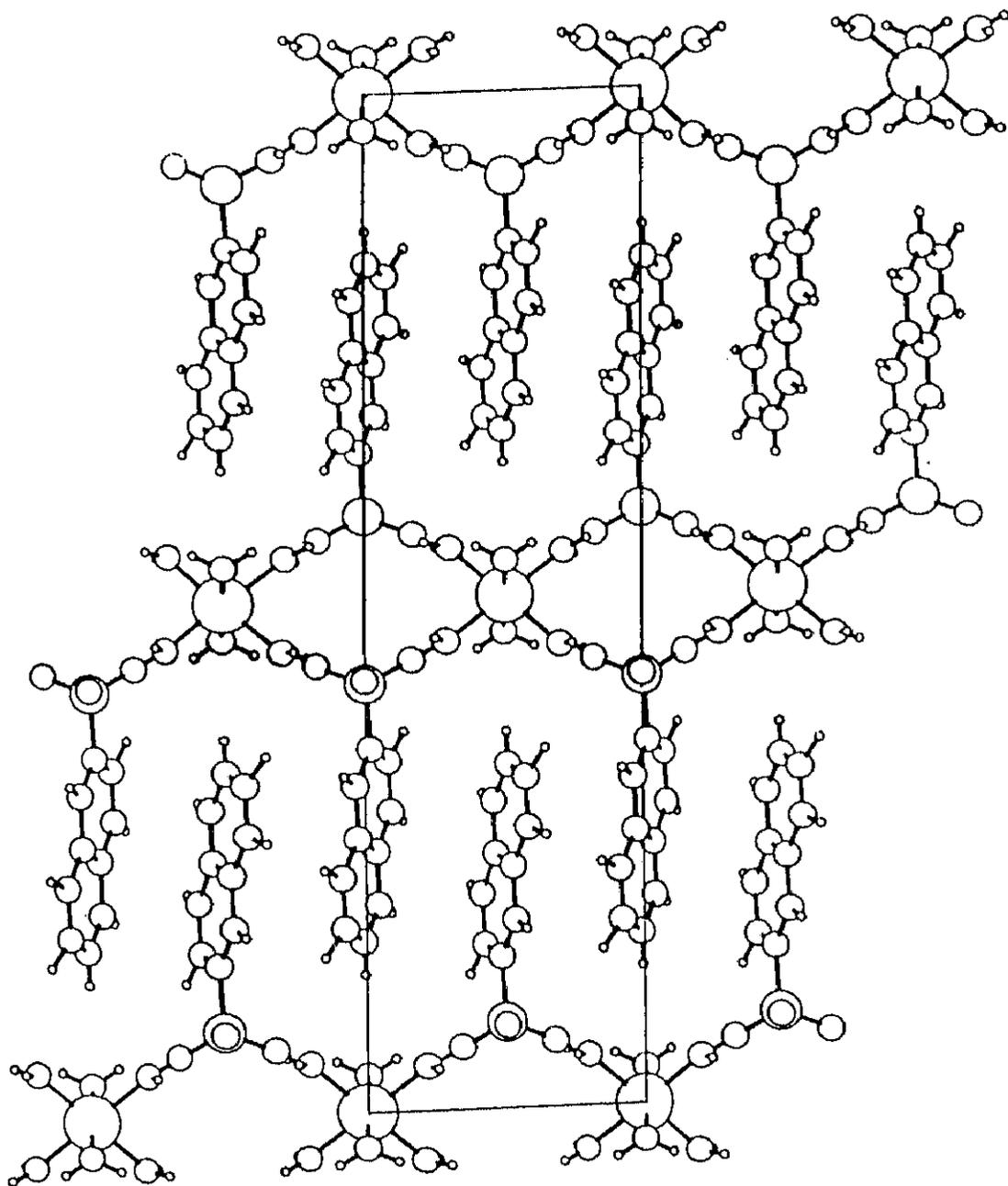


FIGURA IV.3

Empaquetamiento molecular en el $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



1.4 Comportamiento Térmico

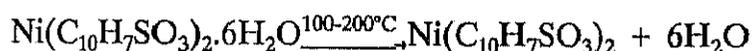
Se ha estudiado el proceso de descomposición térmica del β -naftalen-sulfonato de níquel hexahidratado. Los tratamientos térmicos realizados lo fueron en atmósferas de nitrógeno y dinámica de aire. Las técnicas utilizadas han sido análisis termogavimétrico y térmicodiferencial. Siendo en ambos casos el intervalo de temperatura motivo de estudio el comprendido entre 20 y 1000°C. El efecto calorífico debido a la deshidratación de la sal se ha estudiado mediante la técnica de D.S.C. Por último se han identificado los productos obtenidos en los diferentes tratamientos por difracción de rayos X por el método del polvo.

a) Tratamiento en atmósfera de nitrógeno.

Los resultados obtenidos en un tratamiento térmico entre Temperatura ambiente y 1000°C de este compuesto (a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto) se recogen en las gráficas de la Figura IV.4.

El termograma pone de manifiesto, en primer lugar que entre la temperatura ambiente y los 100°C la sal es estable. A partir de esta temperatura y hasta los 200°C se produce una disminución en peso cuyo valor porcentual, del 18.62%, hace referencia a la pérdida de las seis moléculas de agua que posee el compuesto (valor teórico por la pérdida de las seis moléculas de agua, 18.57%).

El proceso de deshidratación tiene lugar en una sola fase y la reacción según transcurre es:



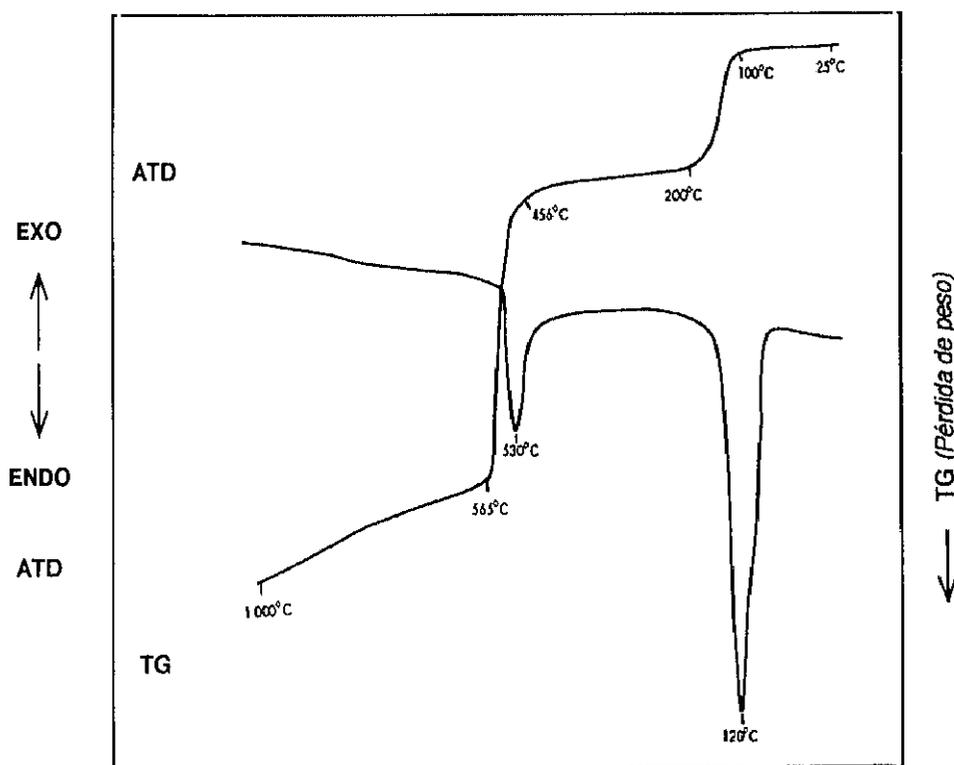
La sal anhidra resultante se mantiene estable hasta la temperatura de 456°C. A partir de esta temperatura y hasta los 565°C tiene lugar la

descomposición del grupo sulfónico. En la gráfica del ATD ambos procesos, el de deshidratación y el de demolición del grupo orgánico, tienen su reflejo en dos picos endotérmicos, el primero a la temperatura de 120°C, es producido por el efecto de pérdida de agua, el segundo a 530°C, es consecuencia de la destrucción del anión. Con posterioridad a partir de 565°C, en la gráfica aparece una paulatina pérdida de peso motivada por la transformación dinámica de diferentes productos de la descomposición térmica de la sal.

El producto final, identificado por difracción de rayos X es, para este tratamiento, de Ni metálico (ASTM 4-850), acompañado de una cierta cantidad de residuo carbonoso.

FIGURA IV.4

Gráfica de ATD y TG de la descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de Nitrogeno



La pérdida total de peso a la temperatura final de la experiencia es de un 80.91% experimental, frente a un 89.89% de pérdida calculada para un residuo final de níquel metálico. Estos datos ponen de relieve la existencia de un porcentaje de carbono amorfo cercano al 8.9%, residuo no detectado por difracción de rayos X pero comprobado por análisis químico.

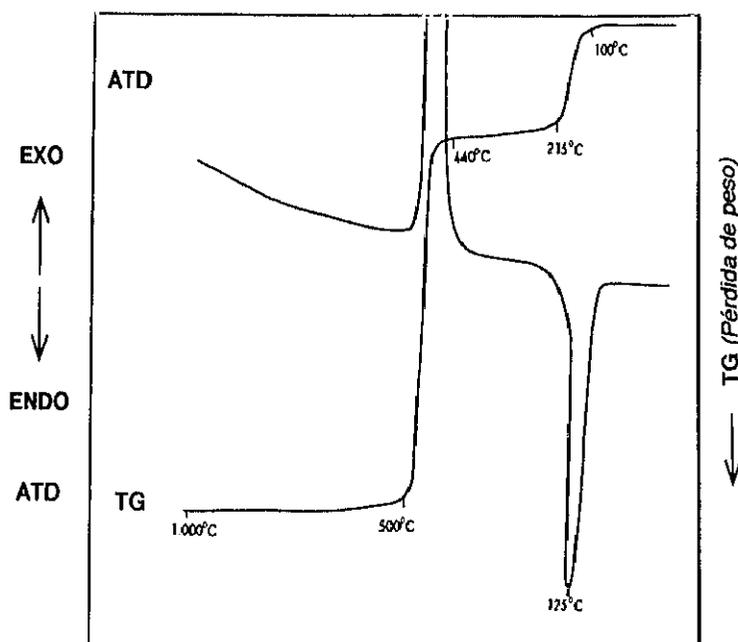
b) Tratamiento en atmósfera de Aire.

Si la demolición térmica de la muestra tiene lugar en atmósfera de aire, el proceso transcurre en forma muy similar al tratamiento anterior. En primer término y hasta los 100°C la sal hidratada es estable. Posteriormente se produce una pérdida de peso que tiene su reflejo en la gráfica de la Figura IV.5. por un escalón entre las temperaturas de 100 y 215°C. La pérdida porcentual de peso que tiene lugar en ese intervalo de temperaturas es del 18,38%, frente a la calculada del 18,57%, poniéndose de manifiesto la eliminación de seis moléculas de agua en una sola fase. El compuesto anhidro es estable hasta los 440°C temperatura a la cual comienza la destrucción del grupo orgánico, efecto que finaliza en torno a los 560°C, superada esta temperatura en la gráfica aparece una recuperación de la pendiente.

Los efectos de deshidratación y de combustión del grupo orgánico tienen su reflejo en la gráfica de A.T.D. por un mínimo, correspondiente al efecto endotérmico de la pérdida de las seis moléculas de agua a la temperatura de 125°C y un máximo debido al efecto exotérmico aparejado a la combustión en torno a los 450°C.

FIGURA IV.5

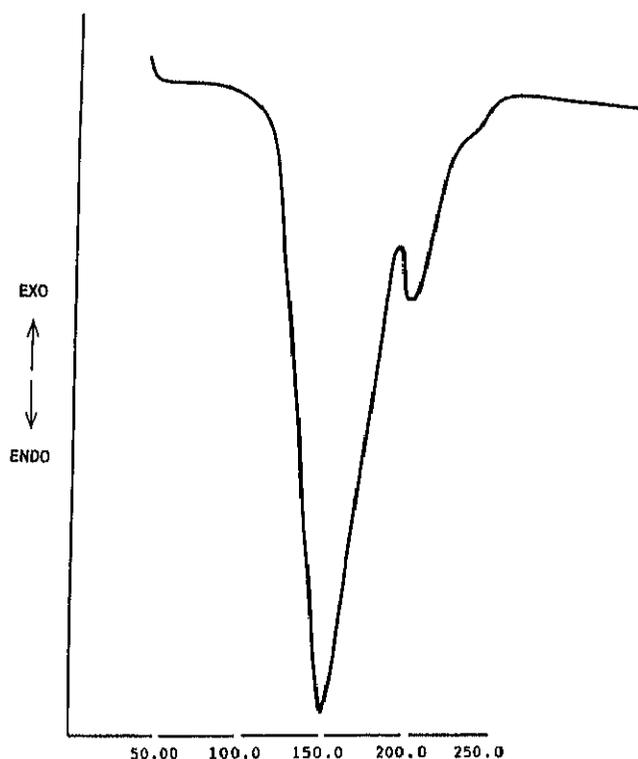
Gráfica de ATD y TG del proceso de descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de aire



El residuo final ha sido identificado como NiO mediante la técnica de difracción de rayos X (ASTM 4-0835). La pérdida final de peso concuerda con la calculada para el caso de que el residuo final fuera dicho óxido de Ni (86,64% experimental frente al 87,14% calculado).

Finalmente hemos estudiado el proceso de deshidratación de la sal mediante la técnica D.S.C. La experiencia se realizó entre la temperatura ambiente y 500°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C, por minuto y en corriente de N_2 . La Figura IV.6. muestra la representación gráfica del fenómeno, pudiendo observarse como el proceso se transcurre en una sola etapa. El cálculo de la variación entálpica da un valor total de 335.7 Kj por mol de compuesto que corresponde a 55.95 Kj por mol de agua desprendida.

FIGURA IV.6
D.S.C. de la deshidratación del $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



1.5. Medidas Magnéticas

Se han efectuado medidas de susceptibilidad magnética del β -naftalensulfonato de Ni(II) hexahidratado en un rango de temperaturas de 76,1 a 289,6 K.

Los valores de las susceptibilidades magnéticas respecto de la temperatura corregida la contribución diamagnética, se encuentran representados en la Figura IV.7

La representación de la inversa de las susceptibilidades magnéticas en

función de la temperatura, se recogen en la Figura IV.8 y muestra una recta que ajustada por mínimo cuadrados tiene la siguiente expresión algebraica:

$$\frac{1}{X} = 0,687 + 1,34$$

coeficiente de correlación $r = 0,99$.

La expresión anterior indica que en el intervalo de temperatura de la experiencia el β -naftalensulfonato de Ni(II) hexahidratado se comporta como una sustancia paramagnética simple que sigue de ley de Curie-Weiss:

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{C} * T - \frac{\theta}{C}$$

El valor de la constante de Curie, calculado a partir de los valores experimentales es $C = 1.4532 \text{ emu K mol}^{-1}$ y la de Weiss; $\theta = -1.9551 \text{ K}$.

El momento magnético, calculado como $\mu = \sqrt{8c}$ da un valor de 3.409 MB.

Dicho valor es acorde con los encontrados habitualmente en la bibliografía para el ion Ni(II) (56) en los casos en que existe tanto contribución orbital como de spin, valores situados entre 2.9 y 3.4 MB para complejos octaédricos según sea la magnitud de la contribución orbital. El valor encontrado del momento magnético para al β -naftalensulfonato de Ni(II) hexahidratado, de 3.4 MB hace suponer que el ión Ni(II) se encuentra coordinado octaédricamente. La resolución de la estructura cristalina confirma lo expuesto al inferir de los datos referentes del ión Ni(II) y de los ligandos de agua la existencia de un grupo hexacu poco distorsionado.

FIGURA IV.7

**Valores de la susceptibilidad magnetica frente a la temperatura en el
 $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

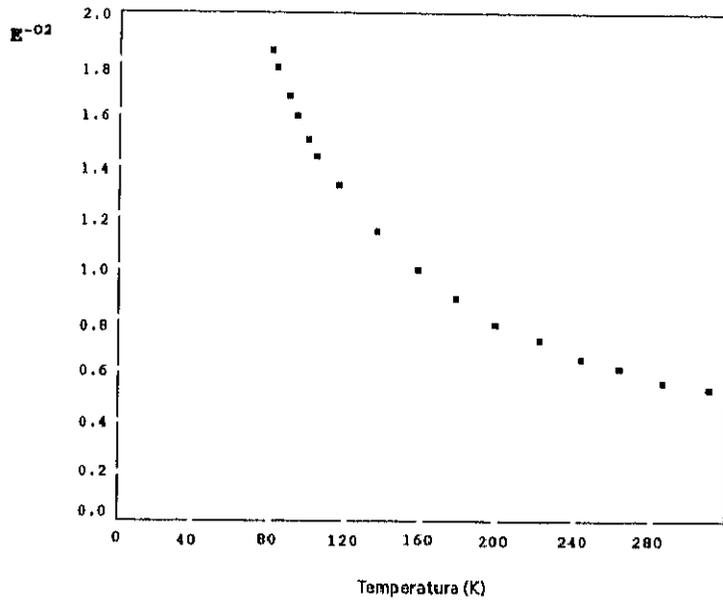
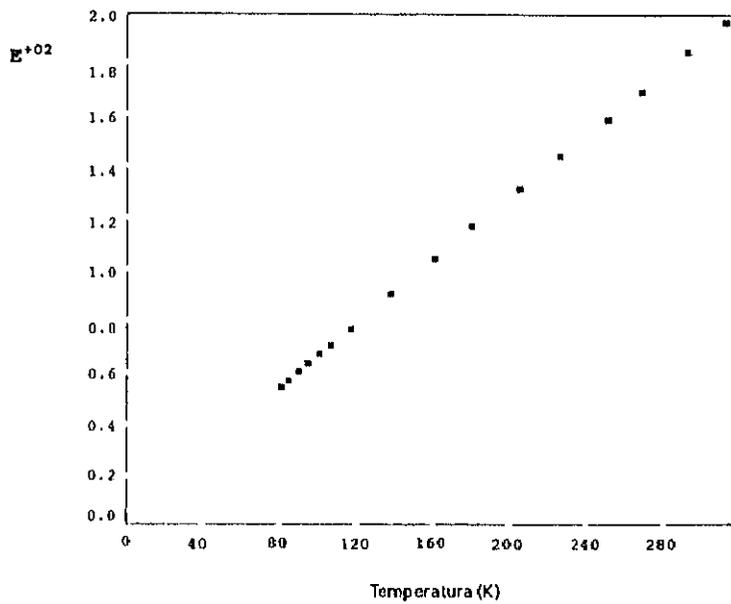


FIGURA IV.8

**Inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura en el
 $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**



1.6 Espectroscopia infrarroja.

En la figura IV.9 se encuentra el espectro infrarrojo del compuesto entre las frecuencias de 200 a 4000 cm^{-1} .

La asignación de frecuencias está recogida en la tabla IV-9. En ella, se muestra en primer lugar la asignación efectuada a las deformaciones simétrica y asimétrica del grupo SO_3 a quienes corresponden las frecuencias de 487 y 564 cm^{-1} .

Las bandas características de las tensiones del grupo SO_3 aparecen a 1036 cm^{-1} la tensión simétrica, y a 1192 cm^{-1} la tensión asimétrica acompañada de dos hombros a las frecuencias de 1137 y 1157 cm^{-1} . La banda a 759 cm^{-1} ha sido asignada a la tensión del enlace C-S.

Las frecuencias debidas a las vibraciones internas y deformaciones en el anillo aromático, se encuentran en el tramo comprendido entre 850 a 1100 cm^{-1} ; las de deformación del enlace H-C se corresponden con las bandas de poca absorción existentes en el entorno de 1240 a 1350 cm^{-1} , y las vibraciones del sistema de dobles enlaces conjugados se asignan a las frecuencias a 1500 y 1592 cm^{-1} .

Por otra parte, a 3400 cm^{-1} se encuentra una banda muy ancha correspondiente a la vibración de tensión de los OH asociados del agua, con un hombro a 3355 cm^{-1} lo cual parece indicar dos situaciones diferentes de las moléculas de agua con relación a los enlaces de hidrógeno que forman con el oxígeno del grupo sulfónico. Asimismo, se observa un desdoblamiento en las bandas asignadas a la deformación del agua que aparecen a 1649 y 1672 cm^{-1} lo que viene a apoyar la suposición anterior. Las moléculas que originan la banda de mayor frecuencia son probablemente las implicadas en la formación de enlaces de hidrógeno de mayor longitud.

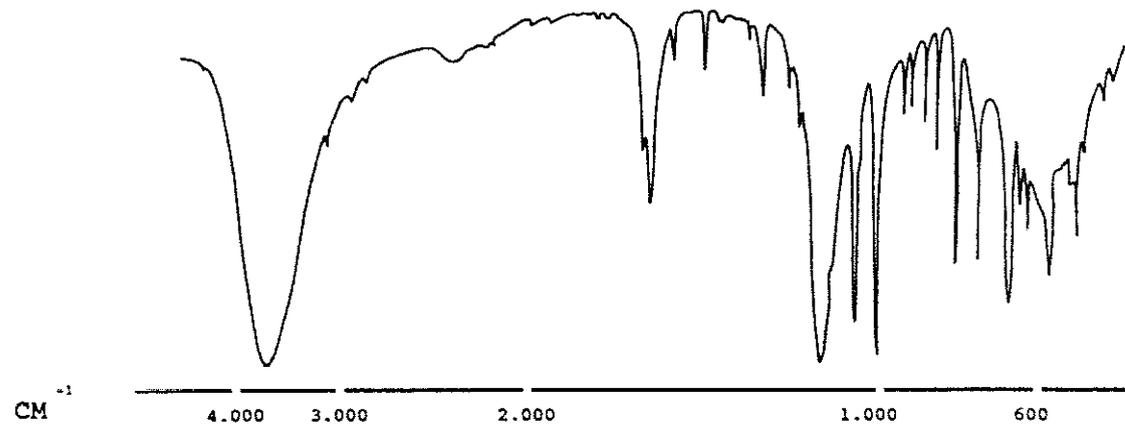


FIGURA IV.9
Espectro infrarrojo del $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

TABLA IV.9

Asignación de frecuencias en el espectro infrarrojo de la sal $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

FRECUENCIA cm^{-1}	INTENSIDAD	ASIGNACION
422	Débil	Torsión SO_3
487	Media	Deformación simétrica SO_3
564	Media	Deformación asimétrica SO_3
623	Media	Sustitución en el anillo
646	Media	
675	Fuerte	
816	Fuerte	
759	Fuerte	Tensión S-C
874	Media	Vibraciones internas y deformaciones en el anillo aromático
906	Media	
943	Media	
966	Media	
1094	Fuerte	
1036	Fuerte	Tensión simétrica SO_3
1157	Hombro	Tensión asimétrica SO_3
1192	Fuerte	
1246	Media	Deformación H-C
1275	Débil	
1347	Media	
1504	Media	Vibraciones del sistema de dobles enlaces conjugados C=C
1592	Media	
1649	Fuerte	Deformación OH en el H_2O
1672	Débil	
3048	Muy débil	Tensiones C-H
3355	Hombro	Tensión OH
3403	Muy fuerte	

2. β -Naftalensulfonato de Cobalto (II).

Esta sal se ha preparado por el procedimiento general de obtención de sulfonatos. Se partió de un carbonato básico de cobalto (II) y de ácido 2-naftalensulfónico. Durante el proceso se mantuvo una agitación constante y un ligero calentamiento (40 a 50°C) hasta que cesó la efervescencia originada por la reacción.

La solución obtenida, de color rojo pálido, se dejó en reposo durante varias horas y finalmente se filtró y dejó evaporar a temperatura ambiente.

El producto obtenido, al que se hicieron diferentes recristalizaciones, se presenta en forma de cristales prismáticos de color rojo pálido estables al aire a temperatura ambiente. La reproductibilidad de los resultados se verificó mediante difracción de rayos X por el método de polvo y análisis químico.

El proceso de formación de este compuesto podemos expresarlo por la siguiente ecuación química:



2.1 Análisis químico.

Los resultados analíticos en sólidos y en solución obtenidos según los procedimientos y técnicas analíticas descritas en el Capítulo II de este estudio, se recogen en la tabla IV.10:

TABLA IV.10
Análisis del $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

RESULTADOS	% C	% Co
Experimentales	41,0	10,3
Calculados	41,1	10,9

Los datos experimentales conducen a formular el compuesto como una sal hexahidratada con la siguiente fórmula empírica.



2.2 Solubilidad y Densidad

Los datos experimentales de la solubilidad de esta sal en agua entre las temperaturas de 20 a 75° C se recogen en la Tabla IV.11.

TABLA IV.11
Solubilidad en agua a diferentes temperaturas, del $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

TEMPERATURA °C	20	30	45	60	75
Solubilidad g/l	0.260	0.389	0.567	0.918	1.515

El compuesto es soluble en metanol e insoluble en eter etílico, tetracloruro de carbono, bromoformo y acetona. En caliente esta sal es soluble en etanol.

La densidad se determinó por picnometría a la temperatura de 20°C utilizando tolueno como agente dispersante, obteniéndose como valor medio de la densidad para este compuesto a la temperatura indicada $D_{20} = \text{ g/cm}^3$.

2.3. Estructura cristalina

Este compuesto resultó ser isoestructural con el β -naftalensulfonato de Níquel por lo que se determinaron sus parámetros cristalinos y los índices de Miller a partir de las posiciones atómicas del compuesto de níquel, y se refinaron por el método de mínimos cuadrados CELREF. En la figura IV.10 se muestra el diagrama de difracción de rayos X, método del polvo, del β -naftalensulfonato de Cobalto Hexahidratado, cuyos parámetros cristalinos son:

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Simetría
7.096 (8)	6.273 (9)	26.82 (7)	91.31 (1)	monoclínica

En la tabla IV.11 se encuentran recogidos los espaciados y los índices de Miller.

2.4. Comportamiento Térmico

a) Tratamiento en atmósfera de nitrógeno.

La Figura IV.11 visualiza en los gráficos correspondientes los resultados obtenidos en un tratamiento de este compuesto en las condiciones ya indicadas para una muestra de 10 miligramos.

FIGURA IV.10

**Diagrama de difracción de rayos X
del $\text{Co} (\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{S O}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

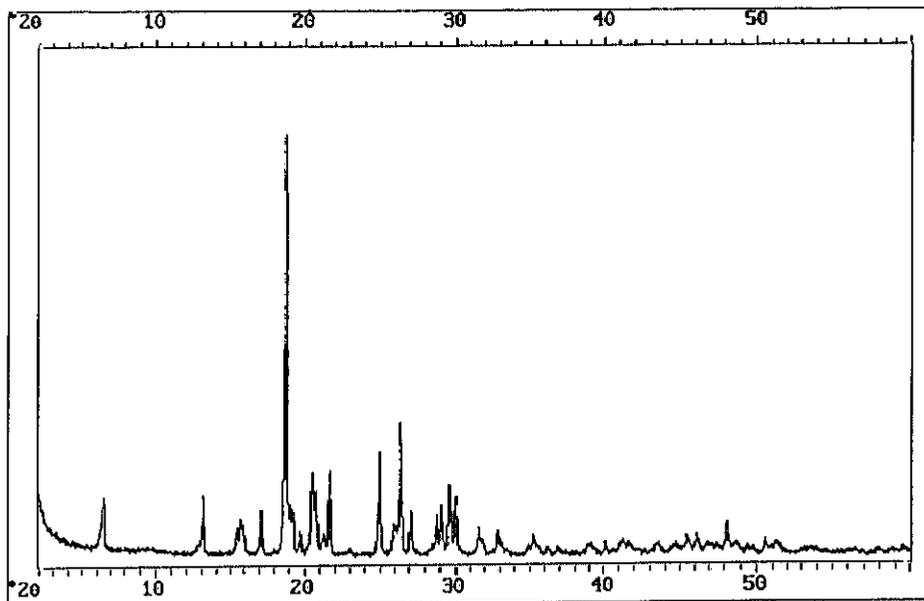
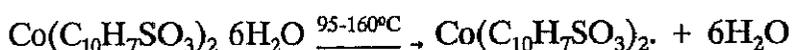


TABLA IV.11

Resultados de difracción de rayos X del $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Nº	d_{exp}	d_{cal}	I/I ₀	h	k	l
1	13,5065	13,4042	22	0	0	2
2	6,7499	6,7031	22	0	0	4
3	5,7050	5,6817	10	0	1	2
4	5,5675	5,4955	12	1	0	3
5	5,1619	5,1346	15	0	1	3
6	4,7150	4,6992	100	1	1	0
7	4,6207	4,5800	18	0	1	4
8	4,5091	4,4686	7	0	0	6
9	4,3402	4,3256	25	1	0	5
10	4,2798	4,2314	24	1	0	5
11	4,1024	4,0760	26	0	1	5
12	3,8710	3,8754	4	1	1	-4
13	3,5612	3,5469	29	2	0	0
14	3,4311	3,4028	11	1	0	-7
15	3,3810	3,3513	26	0	0	8
16	3,2980	3,2690	14	0	1	7
17	3,1020	3,0875	15	2	1	0
18	3,0719	3,0542	15	0	2	2
19	3,0129	2,9957	22	2	1	2
20	2,9750	2,9596	20	0	2	3
21	2,8330	2,8257	11	2	1	-4
22	2,5661	2,5641	6	2	1	-6
23	2,4799	2,4653	4	0	1	10
24	2,4360	2,4267	4	0	2	7
25	2,2490	2,2343	6	8	0	12
26	2,1870	2,1820	7	3	0	-5
27	1,8670	1,8712	6	2	0	12
28	1,8060	1,7987	7	2	3	-1
29	1,7840	1,7734	6	4	0	0

En primer término se observa en el TG que, entre la temperatura ambiente y los 95°C, el compuesto es estable en las condiciones de la experiencia. Con posterioridad y hasta los 160°C se produce una pérdida de peso en una sola etapa, con un valor del 18,34%, frente a un 18,63% para una sal hexahidratada que perdiera en el transcurso de la deshidratación las seis moléculas de agua.

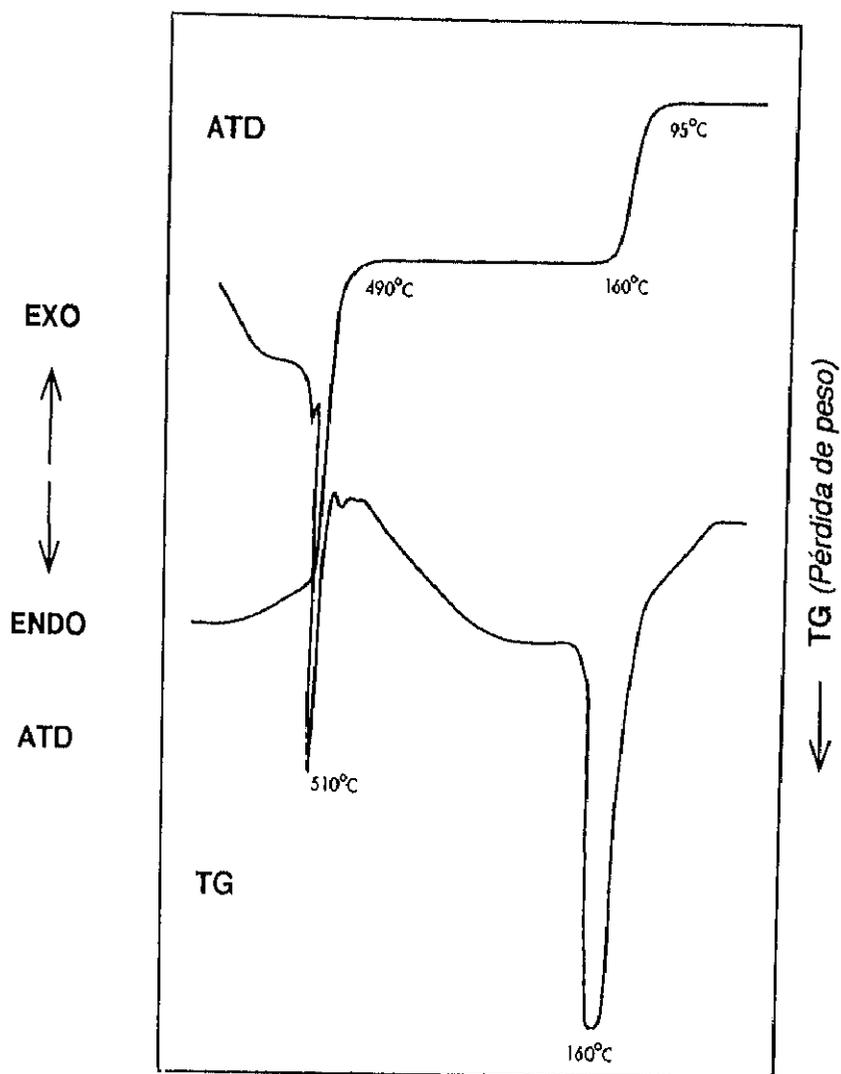


La sal anhidra a que da lugar el proceso anterior es estable, así lo indica el termograma entre las temperaturas de 160 y 490°C. Alcanzada esta temperatura se produce una rápida pérdida de peso cuya fase más intensa finaliza alrededor de los 530°C. Finalmente se aprecia un suave descenso que se estabiliza a temperaturas cercanas a 1000°C.

La gráfica del A.T.D. viene a apoyar que el proceso de deshidratación se efectúa tal y como se ha descrito pues presenta un pico endotérmico a la temperatura de 160°C atribuible a la pérdida de las seis moléculas de agua. Con posterioridad, la descomposición de la sal anhidra viene reflejada en la gráfica del A.T.D. por un marcado efecto endotérmico con un pico a 510°C. Seguidamente se produce un efecto endotérmico que se corresponde con la formación de una mezcla de α -CoSO₄ (ASTM 11-125) y Co₉S₈ (ASTM 19-364). A la temperatura de 760°C se produce un nuevo efecto endotérmico debido probablemente a la descomposición del α CoSO₄. El residuo final a 1000°C está constituido por una mezcla de proporciones no determinadas de Co₉S₈ (ASTM 19-364) y CoO (ASTM 9-402) y trazas de carbono elemental (ASTM 26-1078). La pérdida global de masa correspondiente a esta temperatura es del 65,7% respecto de la masa inicial.

FIGURA IV.11

Gráfica de ATG y TG de la descomposición térmica del $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de N_2



b) **Atmósfera estática de aire.**

Cuando el tratamiento térmico se realiza en atmósfera estática de aire el proceso de demolición tiene lugar de forma similar al efectuado en atmósfera de nitrógeno. En un principio y hasta los 95°C, se observa un tramo de estabilidad de la sal hexahidratada. Posteriormente según avanza el calentamiento de la muestra y en el intervalo de temperaturas de 95 a 170°C comienza la deshidratación con la eliminación de las seis moléculas de agua (porcentaje de pérdida de peso experimental 18,2% frente al calculado del 18,6%).

El compuesto anhidro resultante es estable hasta los 370°C, temperatura a partir de la cual se inicia la combustión del grupo orgánico, efecto que finaliza hacia los 670°C. A continuación empieza un tramo horizontal de la curva que se estabiliza hacia los 730°C, seguido de una nueva pérdida de peso que se estabiliza a los 790°C, permaneciendo estable hasta los 900°C momento a partir del cual existe un nuevo y ligero escalón con el que finaliza la experiencia a los 1000°C.

Las reacciones que tienen lugar en este proceso así como las temperaturas a la que se efectúan y las variaciones de masa se recogen en la Tabla IV.13

TABLA IV.13

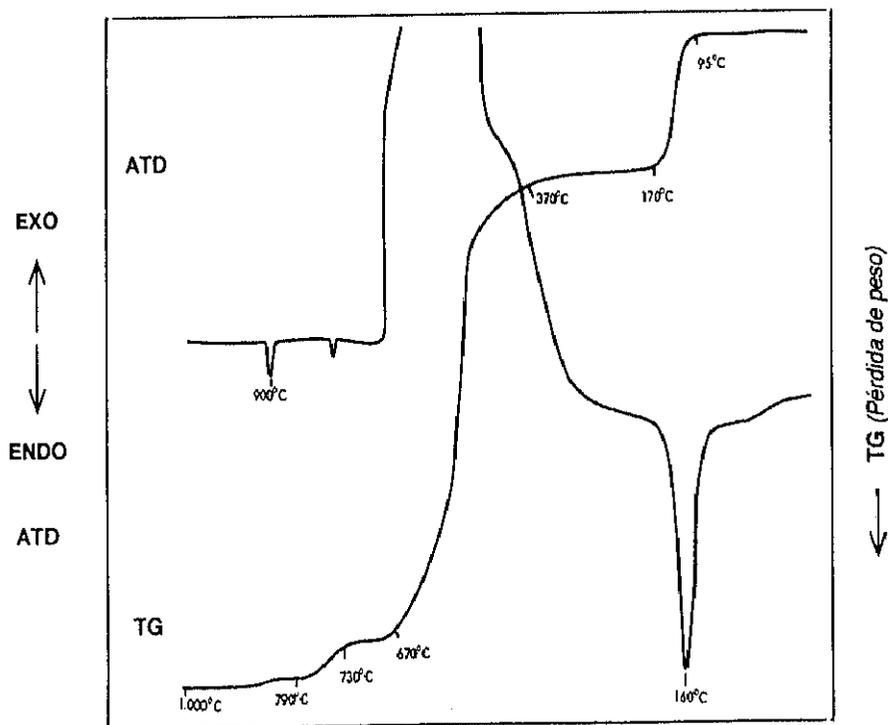
Reacciones en el proceso de descomposición técnica del $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de aire

REACCIONES	INTERVALOS DE TEMPERATURA (°C)	PERDIDA GLOBAL DE MASA (%)
$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2$	95-170	18.2
$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \rightarrow x\text{CoSO}_4 + y\text{Co}_3\text{O}_4$	370-670	78.7
$3\text{CoSO}_4 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + \text{O}_2$	670-790	83.8
$\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2$	900-1000	84.8

En el A.T.D. aparece a los 150°C un efecto endotérmico que se puede relacionar con la pérdida de los seis moléculas de agua del compuesto. Posteriormente y debido a la combustión del grupo orgánico se produce un fuerte efecto exotérmico a 520°C. Hacia los 720°C se observa un pico endotérmico que puede relacionarse con el tercer proceso (tabla IV.13). Finalmente, el pico endotérmico a 900°C es debido a la formación de CoO (ASTM 9-402) a partir del Co_3O_4 existente (ASTM 9-418).

FIGURA IV.12

Gráfico de ATD y TG de la descomposición térmica del $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de aire

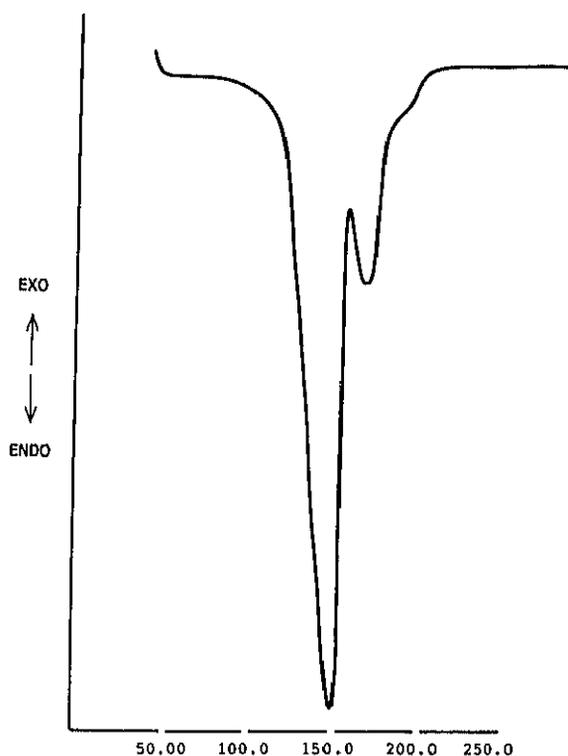


Todos los productos de los cortes efectuados en la demolición térmica fueron identificados por difracción de rayos X.

La gráfica de una experiencia por calorimetría diferencial de barrido de la deshidratación del compuesto, Figura IV.13, muestra el efecto endotérmico de la pérdida de la seis moléculas de agua. La variación de entalpía de la muestra inicial es $\Delta = 312.9$ Kj mol. La debida a un mol de agua desprendida es $\Delta H = 52,15$ Kj.

FIGURA IV.13

D.S.C. de la deshidratación del $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



2.5. Medidas magnéticas

Se ha realizado el estudio de la variación de la susceptibilidad magnética molar de este material para temperaturas comprendidas entre 71.0 y 286,5K. En la figura IV.14 se representa la χ y χ^{-1} frente a la temperatura (K).

La representación de la inversa de la susceptibilidad es en este caso una recta que ajustada por mínimo cuadrados resulta ser:

$$\frac{1}{X} = 0.1723 + 0.323T$$

con un coeficiente de correlación $r = 0.99$

En el intervalo de temperatura considerado el β -Naftalensulfonato de Co (II) hexahidratado se comporta como una sustancia paramagnética simple que sigue la ley de Curie-Weiss

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{C} T - \frac{\theta}{C}$$

La constante de Curie, calculada a partir de los valores experimentales es $C = 3.093 \text{ emu K mol}^{-1}$ y la de Weiss $\theta = 0.533 \text{ K}$. El momento magnético calculado tiene un valor de $\mu = 4.97 \text{ MB}$.

Dicho valor se encuentra de acuerdo con los recogidos habitualmente en la bibliografía para el ión Co(II) (57), para los casos en que existe tanto contribución orbital como de spin y en los que el valor teórico del momento magnético, calculado de acuerdo con la expresión.

$$\mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \text{ es de } 5.19 \text{ MB}$$

Esta sal forma pues un compuesto con un ión Co(II) octaédricamente coordinado, cuyo contribución orbital es muy grande ya que el momento magnético correspondiente a spin (solo para el caso de tres electrones desapareados) es de 3.89 MB siendo la diferencia la contribución orbital.

FIGURA IV.14

Representación gráfica de la susceptibilidad frente a la temperatura (K), para el $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

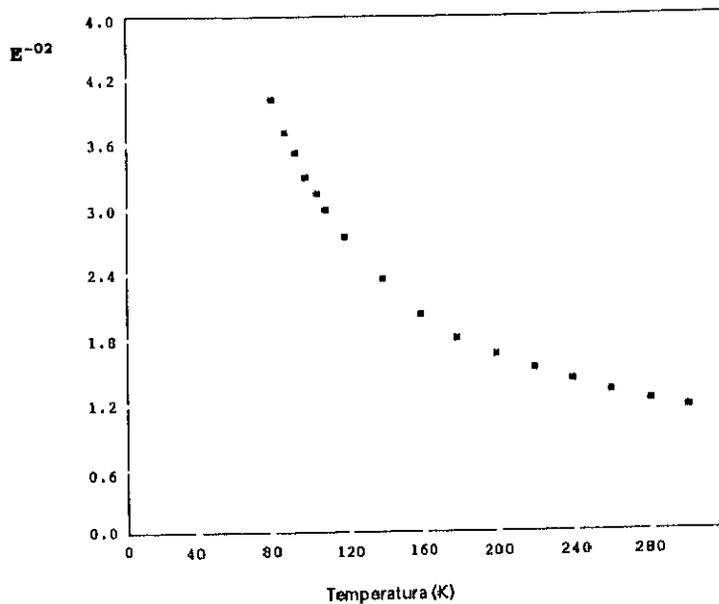
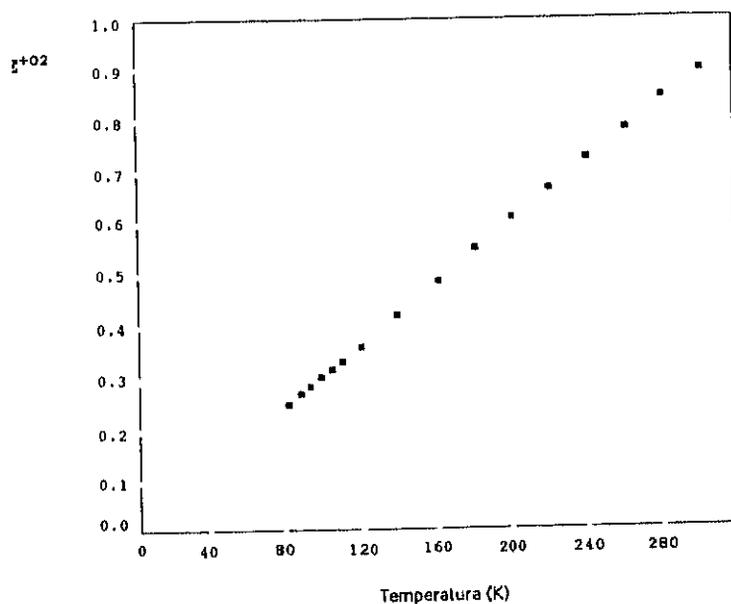


FIGURA IV.15

Representación gráfica de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura (K) en el $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



2.6. Espectroscopia infrarroja.

la Figura IV.16 muestra el espectro infrarrojo del compuesto entre las frecuencias de 4000 y 200 cm^{-1} . La tabla IV.14 recoge las asignaciones encontradas para éste espectro.

Las bandas que aparecen a frecuencias bajas, son en general asignables a las vibraciones y deformaciones producidas en el anillo aromático.

Aparecen asimismo, las vibraciones de los enlaces S-C a 759 cm^{-1} , y una serie de bandas en el intervalo de 620 a 816 cm^{-1} asignables a la sustitución en el anillo. Las vibraciones de tensión del sistema de dobles enlaces conjugados C=C del anillo aromático, se presentan entre 1500 y 1592 cm^{-1} .

La estructura aromática del compuesto se puede reconocer por la presencia de la vibración de tensión =C-H en la región 3059 cm^{-1} muy débil.

Las vibraciones de tensión del grupo SO_3 se encuentran a 1193 cm^{-1} (tensión asimétrica) y a 1036 cm^{-1} (tensión simétrica). Las asignadas a las deformaciones del grupo aparecen a 486 cm^{-1} (deformación simétrica del SO_3) y a 562 cm^{-1} (deformación asimétrica).

En este compuesto puede admitirse que el grupo SO_3 mantiene su simetría original C_{3v} , ya que no se observan desdoblamientos en sus modos degenerados. la frecuencia de vibración de este compuesto y la del β -naftalensulfonato de Ni(II) hexahidratado son muy similares, comportamiento esperado, ya que ambos compuestos son isomorfos como ha sido indicado.

En el caso del compuesto que nos ocupa, se observa que en la banda correspondiente a la vibración de tensión del agua a 3403 cm^{-1} , un hombro que aparece a los 3262 cm^{-1} correspondiente a la deformación HOH se

desdobra en dos bandas centradas a 1646 y 1660 cm^{-1} como consecuencia, al igual que en el caso de su isomorfode Ni de enlaces de hidrógeno de longitud diferente.

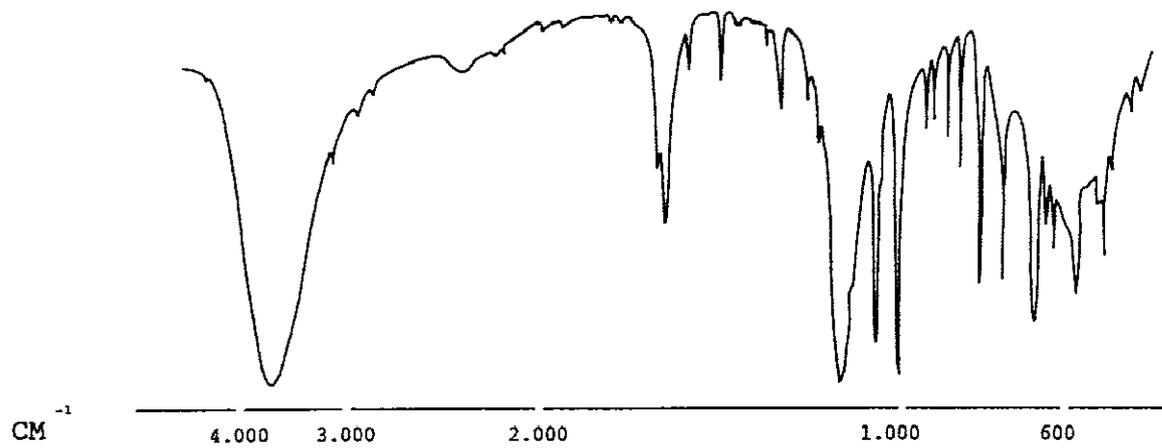


FIGURA IV.16
Espectro infrarrojo del $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

TABLA IV.14

Asignación de frecuencias en el espectro infrarrojo de la sal $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

FRECUENCIA cm^{-1}	INTENSIDAD	ASIGNACION
422	Débil	Torsión SO_3
486	Media	Deformación simétrica SO_3
562	Media	Deformación asimétrica SO_3
622	Media	Sustitución en el anillo
645	Media	
674	Fuerte	
816	Fuerte	
759	Fuerte	Tensión S-C
873	Media	Vibraciones internas y deformaciones en el anillo aromático
906	Media	
943	Media	
965	Media	
1094	Fuerte	
1036	Fuerte	Tensión simétrica SO_3
1157	Hombro	Tensión asimétrica SO_3
1193	Fuerte	
1245	Media	Deformación H-C
1274	Débil	
1347	Media	
1504	Media	Vibraciones del sistema de dobles enlaces conjugados C=C
1592	Media	
1646	Fuerte	Deformación HOH en el H_2O
1669	Débil	
3059	Muy débil	Tensiones C-H
3262	Hombro	Tensión OH en el H_2O
3403	Muy fuerte	

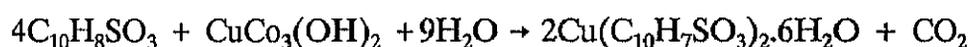
3. β -Naftalensulfonato de Cobre (II).

3.1. Preparación

La obtención de esta sal tiene lugar al hacer reaccionar, en cantidades estequiométricas, el ácido β -naftalensulfónico con carbonato básico de cobre(II). El procedimiento consiste en agregar pequeñas porciones del carbonato a una solución del ácido de concentración conocida. Durante el proceso se mantiene una agitación constante y un ligero calentamiento (40 a 50°C) hasta que cesa la efervescencia originada por la reacción.

La solución se deja en reposo durante varias horas y finalmente se filtra dejándola cristalizar por evaporación a temperatura ambiente. El producto obtenido, al que se hacen diferentes recristalizaciones, se presenta en forma de cristales de color azul claro, estables al aire a temperatura ambiente. La reproductibilidad de los resultados se verificó mediante difracción de rayos X por el método de polvo y análisis químico.

El proceso de formación de este compuesto podemos expresarlo mediante la siguiente ecuación química:



3.2. Composición, solubilidad y densidad.

En la tabla IV.15 se reflejan los resultados obtenidos experimentalmente según los procedimientos y técnicas analíticas recogidos en el capítulo II de este estudio.

TABLA IV.15
Resultados analíticos del $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Resultados	% C	% Cu
Experimentales	41,0	10,7
Calculados	40,9	10,8

Los resultados obtenidos conducen a formular el compuesto como una sal hexahidratada del β -naftalensulfonato de cobre(II) con la siguiente fórmula empírica:



Los datos experimentales de la solubilidad de esta sal en agua entre las temperaturas de 25 a 60°C son los siguientes:

Temperatura °C	20	30	45	55	60
Solubilidad g/l	0.0225	0.0312	0.0473	0.0683	0.0795

El compuesto es soluble en metanol e insoluble en éter etílico, tetracloruro de carbono, bromoformo y acetona. En caliente esta sal es soluble en etanol.

La densidad se determinó por picnometría a la temperatura de 20°C utilizando tolueno como agente dispersante, obteniéndose como valor medio de la densidad para este compuesto a la temperatura indicada $D_{20} = 1,629 \text{ g/cm}^3$.

3.3 Estructura cristalina

En la bibliografía no existe referencia de la estructura cristalina de este compuesto. Para su estudio hemos partido de un cristal de dimensiones 0.20x0.20x0.30.mm.

La estructura ha sido resuelta por difracción de rayos X, técnica del cristal único utilizando métodos de Patterson y Fourier, en un difractor automático de cuatro círculos; se midieron 1989 reflexiones independientes y se consideraron observadas 1976. La estructura fue resuelta a partir de la sal de Ni de este mismo ácido que es isomórfica de este compuesto, siendo refinada por mínimos cuadrados alcanzando factores de acuerdo $R=0.054$ y $R_w=0.075$.

Los átomos de hidrógeno se localizaron por síntesis de diferencias. El compuesto muestra simetría monoclinica, grupo espacial $P2_1/n$. Los datos cristalográficos experimentales y de resolución y refinamiento figuran en la Tabla IV.16, en la que también se indican los programas empleados para la resolución del éste compuesto y cuyas reseñas bibliográficas están indicadas en el capítulo II de esta Memoria.

Las coordenadas atómicas y parámetros térmicos U_{eq} expresado como $U_{eq} = 1/3 \sum (U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j \cdot \cos(a_i \cdot a_j)) \cdot 10^{-4}$ figuran en la Tabla IV.16. Igualmente en la Tabla IV.17 se recogen los datos correspondientes a las distancias interatómicas y ángulos de enlace.

Una proyección de la estructura cristalina, vista a lo largo del eje **a**, se representa en la figura IV.16. Los átomos de Cu, se encuentran situados en centros de inversión ocupando los vértices y el centro de la celdilla.

TABLA IV.

Resultados experimentales, de resolución y refinamiento de la estructura del β -Naftalensulfonato de Cu(II) Hexahidratado

DATOS CRISTALOGRAFICOS	
* Peso molecular	586.084
* Hábito cristalino	Prismas transparentes azul claro
* Simetría	Monoclínico
* Grupo espacial	$P2_1/n$
* Determinación celdilla Unidad	Mínimos cuadrados con 80 reflexiones
* Dimensiones celdilla Unidad	$a=7.059(1)\text{Å}$, $b=6.241(1)\text{Å}$, $c=27.108(4)\text{Å}$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=92.51(1)$
* Empaquetamiento	
- Volumen	1193.1 (3)
- Z	2
- Densidad	1.631 g.cm ⁻³
- F (0 0 0)	606
DATOS EXPERIMENTALES	
* Técnica	Difractómetro Phillips P ω 1100 Monocromador grafito
* Radiación	Cu K α
* N $^\circ$ de reflexiones independientes	1989
* N $^\circ$ de reflexiones observadas	1976
* Rango de hkl	-32 32,08,09 (Sen θ/λ)max.0.7
* Valor de Rint	0.005
* Corrección de absorción	0.679, 1.640
RESOLUCION Y REFINAMIENTO	
* Modo de resolución	A partir de su isomorfo de Ni
* Modo de refinamiento	Mínimos cuadrados.
* Parámetros	
- Número de variables	181
- Grados de libertad	1795
- Relación de libertad	10.9
* Átomos de hidrógeno	Síntesis de diferencias
* Desviación final/error	0.03
* Esquema - ω	Empírico
* R y R ω final	0.054., 0.075
* Computadora y programas	Wax 11/750, x ray-76, Pesos, Parst.

FIGURA IV. 16
Celdilla unidad del $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

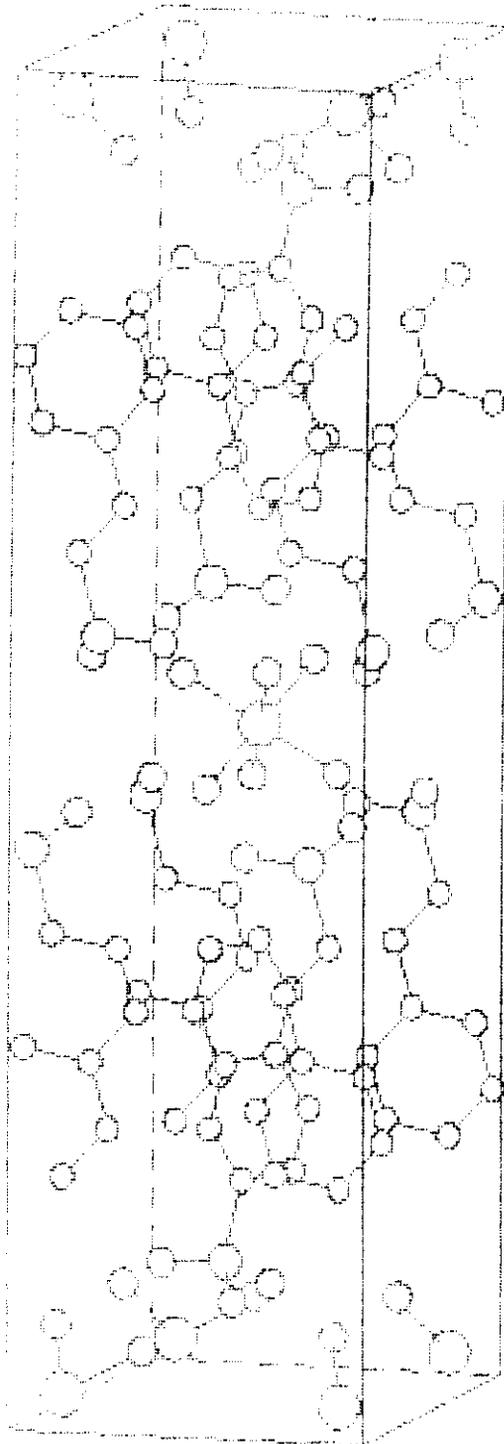


TABLA IV.17

Coordenadas y parámetros térmicos de los átomos no Hidrógeno.

ATOMO	X/a	Y/b	Z/c	U _{eq}
C1	0.9445(6)	- 0.1545(9)	0.2024(2)	409(15)
C2	0.9936(7)	- 0.174(10)	0.1655(2)	498(18)
C3	1.0606(7)	0.1895(2)	0.1760(2)	506(17)
C4	1.0787(7)	0.2562(8)	0.2254(2)	411(15)
C5	1.0461(5)	0.1832(7)	0.3140(2)	302(12)
C6	0.9971(5)	0.4773(7)	0.3506(1)	281(11)
C7	0.9319(6)	- 0.1623(7)	0.3395(2)	329(12)
C8	0.9137(6)	- 0.2267(7)	0.2916(2)	352(13)
C9	0.2530(1)	- 0.0897(7)	0.2526(1)	370(11)
C10	1.0299(5)	0.1185(7)	0.2639(2)	320(12)
S1	1.0177(5)	0.1253(2)	0.4130(0)	280(3)
O1	1.0318(4)	0.3570(5)	0.4138(1)	385(10)
O2	0.8474(4)	0.0486(5)	0.4356(1)	418(10)
O3	1.1893(4)	0.0229(5)	0.4343(1)	380(10)
Cu1	0.5000(0)	- 0.5000(0)	0.5000(0)	257(3)
O4	0.7644(5)	- 0.3795(6)	0.4627(1)	552(12)
O5	0.5154(4)	- 0.7756(5)	0.4652(1)	433(10)
O6	0.3259(4)	- 0.3885(5)	0.4466(1)	404(10)

TABLA IV.18
Distancias interatómicas de enlace

ENLACE	DISTANCIA	ENLACE	DISTANCIA
C1--C2	1.373(8)	C1--C9	1.419(6)
C2--C3	1.405(9)	C3--C4	1.380(7)
C4--C10	1.407(7)	C5--C6	1.362(6)
C5--C10	1.415(6)	C6--C7	1.415(6)
C6--S1	1.760(4)	C7--C8	1.359(6)
C8--C9	1.416(6)	C9--C10	1.412(6)
S1--O1	1.450(3)	S1--O2	1.454(3)
S1--O3	1.465(3)	Cu1--O4	2.289(4)
Cu1--O5	1.967(3)	Cu1--O6	1.983(3)

El cobre se encuentra coordinado con seis átomos de oxígeno de las moléculas de agua dando lugar, como consecuencia del efecto Jahn-Teller, a un octaedro distorsionado (coordinación 4/2), muy frecuente en el ión Cobre(II). Las distancias del poliedro de coordinación se recogen en la tabla IV.19.

TABLA IV.19
Distancias Cu-O en el poliedro de coordinación.

ENLACE	DISTANCIA Å	ANGULO	VALOR(°)
Cu1--O5	1.967(3)	O5--Cu--O6	90.1(1)
CU1--O4	2.289(4)	O4--Cu--O5	90.7(1)
Cu1--O6	1.983(3)	O4--Cu--O6	93.1(1)

El grupo sulfónico se une al grupo naftaleno, al igual que en el caso de la sal de níquel, por el carbono C6. A su vez, el ión hexacu cobre(II) está

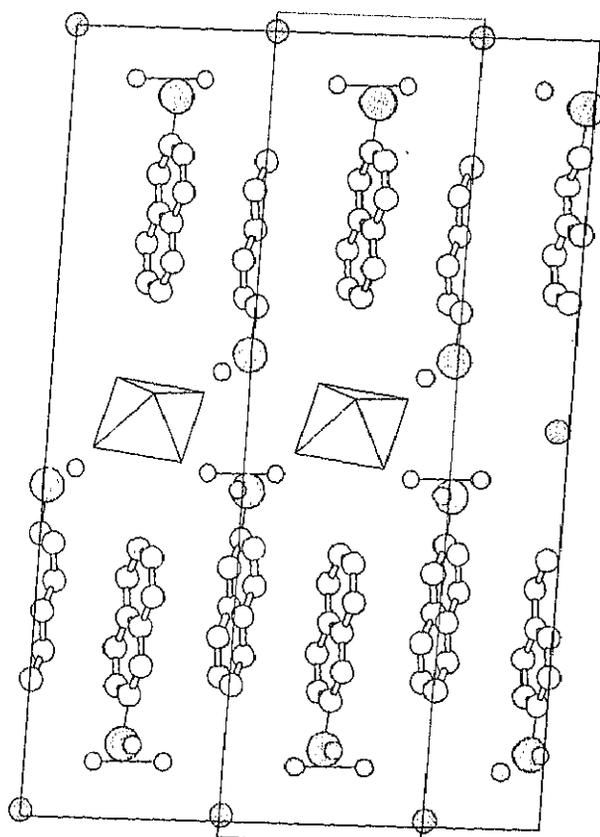
unido a los oxígenos del grupo sulfónico por enlaces de hidrógeno, y a otros oxígenos de moléculas de agua vecinas, determinando así una estructura tridimensional contribuyendo a la estabilización del cristal juntamente con la unión de los grupos naftalénicos que se unen por fuerzas de Van der Waals. Figura IV.17.

La tabla IV.20 recoge los valores de las coordenadas y parámetros térmicos de los átomos de hidrógeno.

TABLA IV.20
Coordenadas y parámetros térmicos de los átomos de Hidrógeno.

ATOMO	X/a	Y/b	Z/c	U_{eq}
H1	0.197(2)	- 0.291(11)	0.896(9)	39(0)
H2	0.134(3)	- 0.063(11)	0.985(9)	42(0)
H3	0.149(2)	0.279(11)	1.115(9)	43(0)
H4	0.237(2)	0.404(11)	1.119(9)	39(0)
H5	0.324(2)	0.321(10)	1.090(8)	31(0)
H7	0.367(2)	- 0.265(10)	0.889(8)	32(0)
H8	0.281(2)	- 0.362(10)	0.857(9)	33(0)
H41	0.500(0)	- 0.353(0)	0.718(0)	41(0)
H42	0.440(0)	- 0.243(0)	0.804(0)	41(0)
H51	0.440(0)	- 0.875(0)	0.447(0)	41(0)
H52	0.491(0)	- 0.786(0)	0.559(0)	41(0)
H61	0.480(0)	- 0.384(0)	0.261(0)	38(0)
H62	0.444(0)	- 0.476(0)	0.221(0)	38(0)

FIGURA IV.17
Empaquetamiento estructural del $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



3.4. Comportamiento térmico

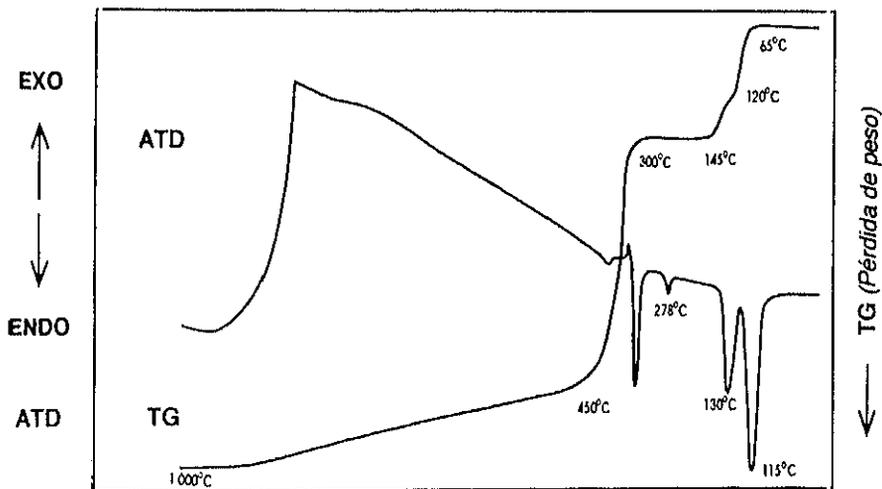
Hemos estudiado el proceso de descomposición térmica de esta sal, mediante tratamientos en atmósferas de nitrógeno y en aire. Las técnicas empleadas han sido análisis termogravimétrico y térmicodiferencial. El intervalo de temperatura elegido ha estado comprendido entre 20 y 1000°C. El efecto calorífico de la deshidratación de la sal se ha estudiado mediante la técnica de D.S.C. Los productos obtenidos de los diferentes tratamientos se han identificado por difracción de rayos X, método del polvo.

a) Tratamiento en atmósfera de nitrógeno.

La figura IV.18 visualiza los gráficos correspondientes a los resultados obtenidos en un tratamiento de este compuesto en las condiciones ya indicadas.

En primer término se observa que, entre la temperatura ambiente y los 65° C, el compuesto es estable en las condiciones de la experiencia. Con posterioridad a esta temperatura y hasta los 145°C, se produce una pérdida de peso en dos etapas: la primera de ellas tiene lugar cuando se alcanzan los 120°C; la segunda, a 145°C. La pérdida total de peso observada en estas fases del proceso es del 18,54% frente a un 18,43% de pérdida calculada para una sal hexahidratada que perdiera en el transcurso de la deshidratación las seis moléculas de agua.

FIGURA IV.18
Descomposición térmica en atmósfera de Nitrógeno del
 $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Las pérdidas porcentuales de peso en cada una de las fases por las que transcurre el fenómeno son, para el primer intervalo de temperaturas, del 12,4%, para el segundo del 6,1%; porcentajes que, al ser comparados con los calculados, nos llevan a la consideración de que las fases de deshidratación se producen con la pérdida de cuatro y dos moléculas de agua respectivamente.

La sal anhidra a que ha dado lugar el proceso anterior, es estable entre las temperaturas de 145 y 300°C. Alcanzada esta temperatura se produce una rápida pérdida de peso que finaliza alrededor de los 450°C. Con posterioridad se inicia un suave descenso que se estabiliza a temperaturas cercanas a 1000°C.

La gráfica del A.T.D. viene a apoyar que el proceso de deshidratación se efectúa tal y como se ha descrito pues presenta dos picos endotérmicos a las temperaturas de 115 y 130°C, atribuibles a la pérdida de las seis moléculas de agua en dos fases. Con posterioridad se observan, en esta gráfica, otro efecto endotérmico, situado en los 270°C, pudiendo estar motivado por un cambio en la estructura cristalina.

La pérdida total de peso a la temperatura de 1000°C es del 73.24%, siendo la calculada, considerando la reducción a cobre metálico de un 89.16% hecho que se corrobora con la identificación de cobre metálico en el residuo (ASTM 4-0836).

Las reacciones que tienen lugar durante este tratamiento son las que se recogen en la tabla IV.21:

TABLA IV.21

**Reacciones y pérdidas globales de masa en el proceso de demolición térmica del
Co (C₁₀H₇SO₃)₂6H₂O en atmósfera de N₂**

Reacciones	Intervalos de Temperatura (°C)	Pérdida global de masa
$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	65-120	12.4
$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	120-145	18.5
$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}_\text{o}$	300-1000	73.2

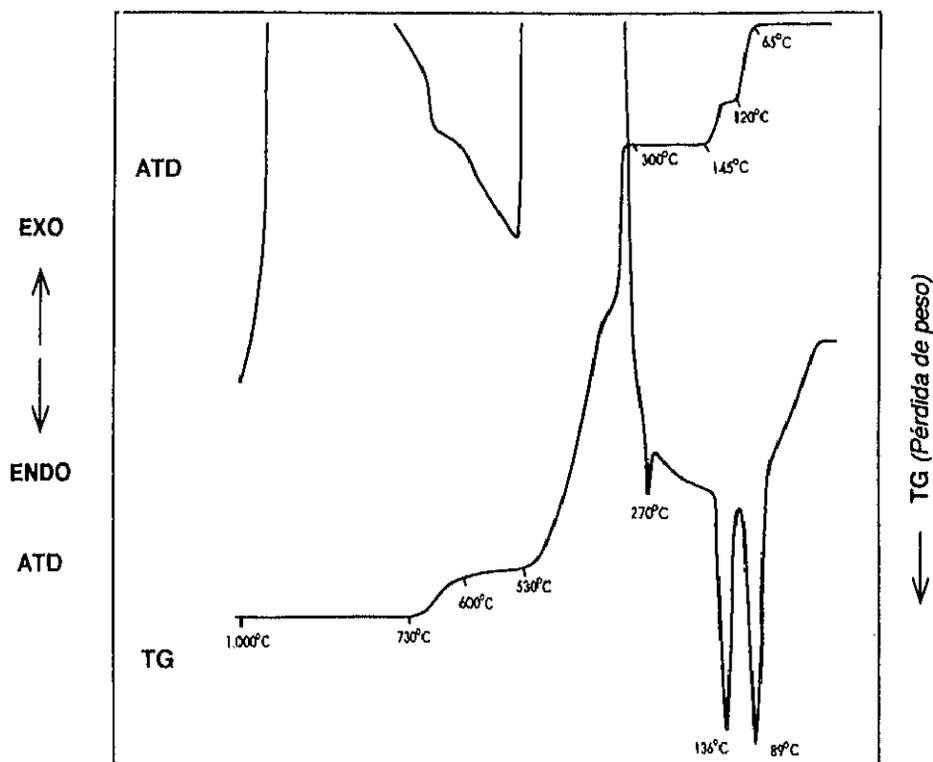
b) **Atmósfera estática de aire.**

Cuando el tratamiento térmico se realiza en atmósfera estática de aire el proceso de demolición térmica tiene lugar de forma similar al efectuado en atmósfera de nitrógeno. Hasta los 65°C, se observa un tramo de estabilidad de la sal hexahidratada. Posteriormente según avanza el calentamiento de la muestra y en el intervalo de temperaturas de 65 a 145°C comienza la deshidratación con la eliminación de las seis moléculas de agua en dos fases (pérdida de cuatro y dos moléculas de agua respectivamente, en un proceso similar al seguido en atmósfera de nitrógeno).

El compuesto anhidro resultante es estable hasta los 300°C, temperatura a partir de la cual se descompone en un proceso que finaliza hacia los 530°C instante en el que se inicia un tramo horizontal de la curva que se estabiliza hacia los 600°C. Posteriormente se produce una nueva pérdida de peso que se estabiliza finalmente a los 730°C, permaneciendo estable hasta el final de la experiencia. En el intervalo de temperaturas de 530 a 600°C se ha identificado por difracción de rayos X una oxisal de Cu(II) [Cu(SO₄)O] (ASTM 13-189). La pérdida de peso correspondiente a este tramo es del 19.85% frente a una pérdida calculada del 20.4%. La oxisal formada se descompone a partir de los 610°C dando lugar a óxido de Cu(II), (ASTM 5-0661).

FIGURA IV.19

ATG y TG de la descomposición térmica en atmósfera de aire del $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Con objeto de caracterizar los materiales resultantes de la deshidratación del compuesto se han realizado una serie de calentamientos en estufa. Una de las experiencias consistió en mantener la muestra durante 250 horas a la temperatura constante de 50°C. La pérdida de peso observada fue del 12.45% similar a la calculada por la deshidratación parcial del compuesto cuando se eliminan cuatro moléculas de agua.

Continuando el calentamiento del dihidrato durante 170 horas a la temperatura de 80°C se obtuvo un compuesto de color amarillo que se rehidrata con cierta facilidad. La pérdida porcentual de peso despues del tratamiento resultó del 6.45% frente a una pérdida calculada del 6.15%. A una muestra del producto obtenido en el indicado

tratamiento se la utilizó en un ensayo termogravimétrico dando el termograma que se representa en la figura IV.20 y que nos induce a asegurar que el compuesto obtenido es la sal anhidra del β -naftalensulfonato de Cu(II), estable como tal hasta la temperatura de 300°C.

Por último, el efecto calorífico (D.S.C.) correspondiente a la deshidratación se recoge en la representación de la figura IV.21, pudiendo observarse como entre las temperaturas de 35 a 210°C existen dos picos endotérmicos que pueden asociarse a la pérdida de agua del compuesto hidratado. El valor experimental de este efecto térmico es de 72,32 Kcal para las seis moléculas de agua en el compuesto, correspondiendo 47,17 al proceso de pérdida de las cuatro moléculas iniciales y 25,05 Kcal para las dos restantes. A la temperatura de 310°C se aprecia un efecto endotérmico correspondiente a un cambio de fase del producto anhidro.

FIGURA IV.20
ATD y TG de la descomposición térmica de la sal anhidra del
 β -naftalensulfonato de Cu(II)

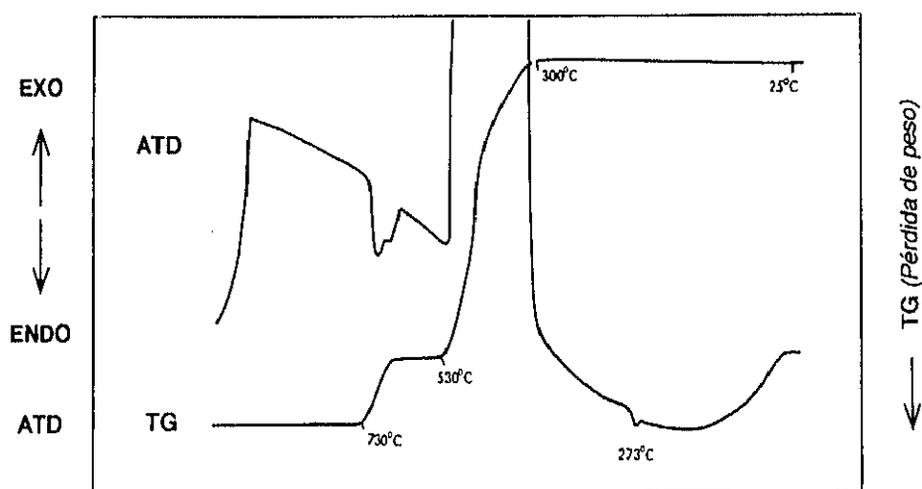
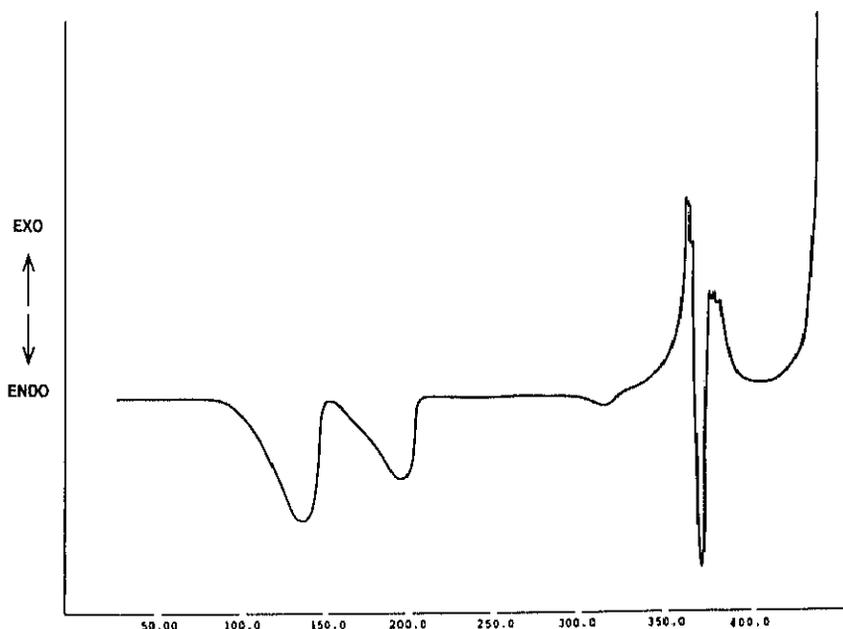


FIGURA IV.21
D.S.C. del proceso de deshidratación de $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



3.5. Medidas magnéticas

Se han efectuado medidas de las susceptibilidades magnéticas molares del β -naftalendisulfonato de Cobre(II) hexahidratado en un rango de temperaturas de 76.0 a 292.3 K.

Los valores de la susceptibilidad magnética encontrados han sido corregidos teniendo en cuenta el diamagnetismo de los diferentes grupos funcionales y de los elementos constituyentes del compuesto.

En la figura IV.22 y 23 se encuentran representados los valores de la susceptibilidad y de su inversa frente a la temperatura en K.

Lo mismo que en los casos de las sales de Ni y Co del ácido β -naftalendisulfonato esta sal de cobre sigue un comportamiento de Curie-Weiss.

El ajuste de la recta experimental encontrada al representar los valores de $1/X$ frente a T es:

$$\frac{1}{X} = 14.464 + 1.681 \cdot T$$

El coeficiente de correlación fue del 0,99

El valor encontrado para la constante de Curie es $C = 0.59 \text{ emu K mol}^{-1}$ y la constante de Weín es $\theta = -8.60\text{K}$.

El momento magnético encontrado es:

$$\mu = \sqrt{8C} = 2.17$$

Valor que concuerda con los citados en la bibliografía para los complejos octaédricos del ión Cu (II) (58), en los que los momentos magnéticos están comprendidos ente 1.75 y 2.20 MB, lo que indica ausencia de interacciones entre los átomos de cobre vecinos, teniendo una coordinación octaédrica distorsionada por el efecto Jahn-Teller.

La resolución de la estructura cristalina pone de manifiesto que se trata de un complejo octaédrico.

FIGURA IV.22

Susceptibilidad magnética en función de la temperatura (k) en el Cu (C₁₀H₇SO₃)₂·6H₂O

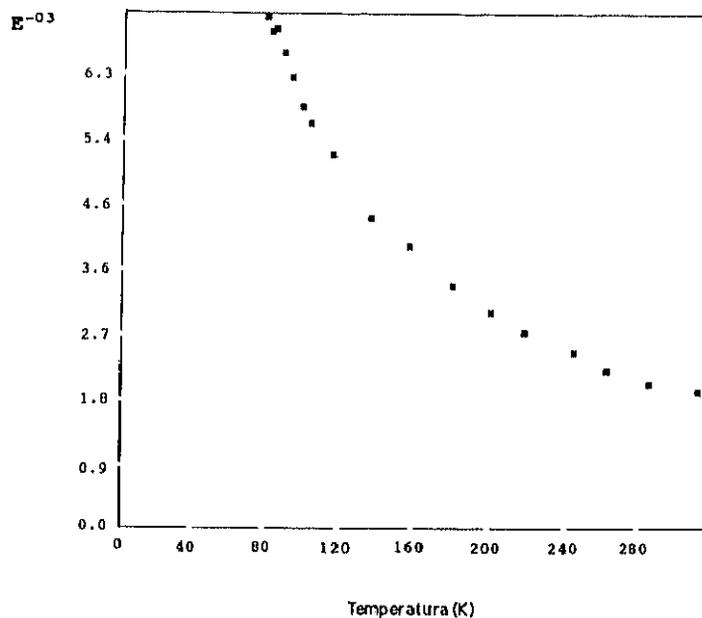
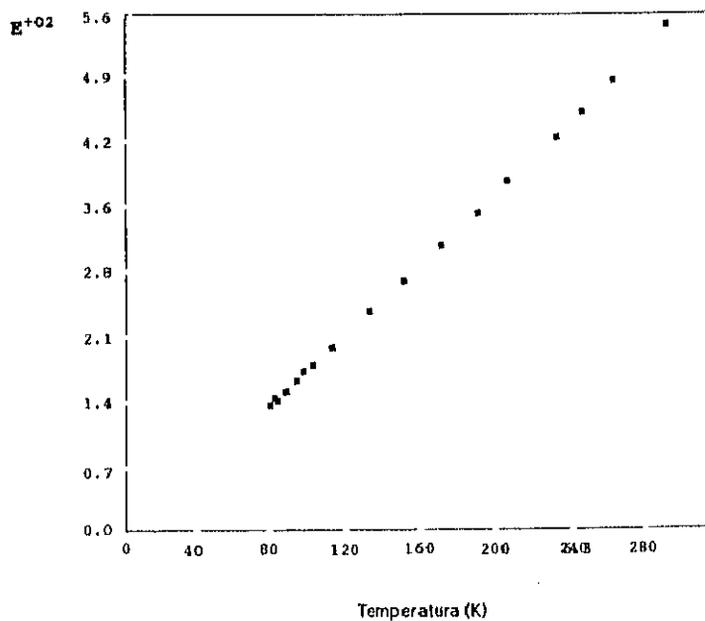


FIGURA IV.23

Representación de la medida de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (k) en el Cu (C₁₀H₇SO₃)₂·6H₂O



3.6. Espectroscopia infrarroja.

La figura IV.24 muestra el espectro infrarrojo del compuesto entre las frecuencias de 4000 y 200 cm^{-1} . La asignación de las frecuencias se recogen en la tabla IV.22

En primer término cabe destacar las bandas propias del grupo sulfónico. Cuando este grupo presenta la simetría C_{3v} , sus vibraciones de tensión dan lugar a dos bandas de intensidad fuerte, una de ellas debida a la tensión simétrica, y otra, a frecuencias mayores a la asimétrica doblemente degenerada (1230 cm^{-1}). La degeneración de este último modo de vibración puede desaparecer como consecuencia de una reducción en la simetría, y esto podría explicar los dos máximos encontrados a 1138 y 1198 cm^{-1} que corresponderían a la tensión asimétrica, siendo la banda de 1036 cm^{-1} la debida a la tensión simétrica de dicho grupo.

La reducción de simetría se puede atribuir a la forma en que se unen al azufre los oxígenos del grupo sulfónico. En efecto, de acuerdo con los datos aportados por la estructura cristalina, uno de los átomos de oxígeno estaría unido más débilmente al azufre que los otros dos (distancias S-O: 1.450(3), 1.465(3) y 1.454(3) Å respectivamente) no produciéndose por tanto una reducción de la simetría C_{3v} en el grupo SO_3 .

Además de las bandas de tensión anteriormente mencionadas, encontramos bandas en el entorno de 488 a 564 cm^{-1} que se asignan a las flexiones simétrica y asimétrica del grupo SO_3 .

Las vibraciones de tensión del sistema de dobles enlaces conjugados $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático, se presentan a 1504 y 1592 cm^{-1} y son bandas de intensidad media.

Finalmente el espectro muestra las bandas debidas al agua, a 1642 y 1667 cm^{-1} (flexión) y 3311 cm^{-1} tensión.

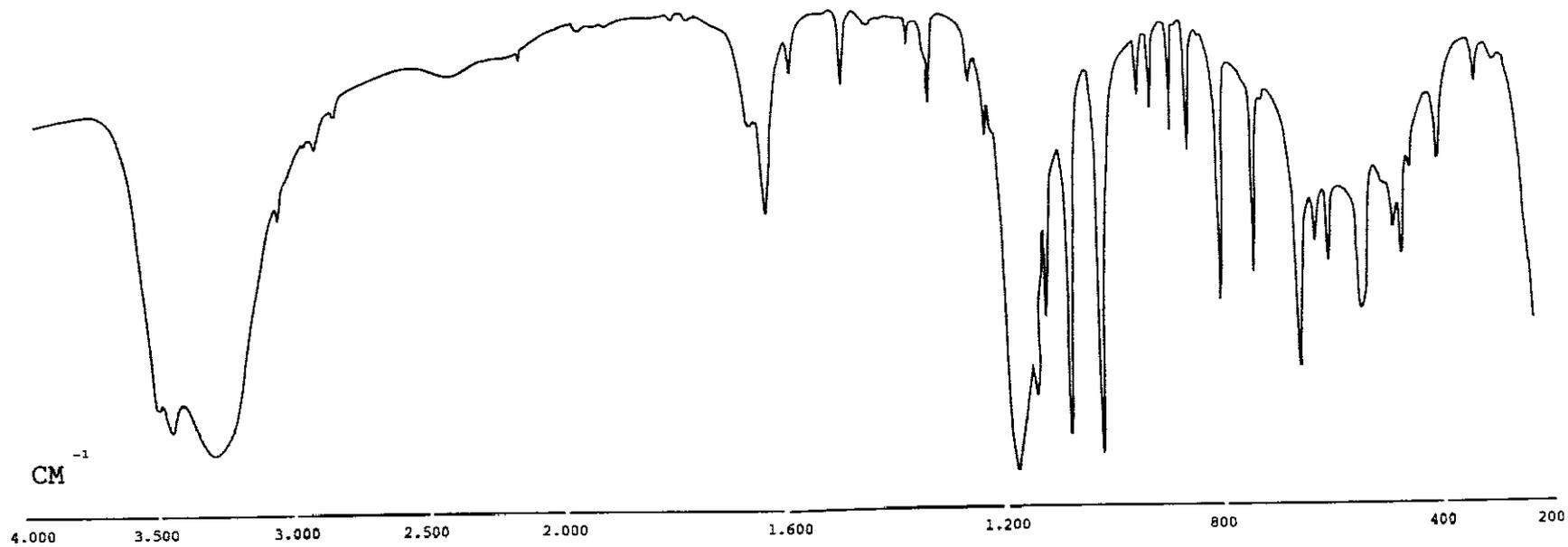


FIGURA IV.24
Espectro infrarrojo del $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

TABLA IV.22

Asignación de frecuencias en el espectro infrarrojo de la sal Cu (C₁₀H₇SO₃)₂·6H₂O

FRECUENCIA (Cm ⁻¹)	INTENSIDAD	ASIGNACION
420	Media	Torsión SO ₃
472	Hombro	Deformación simetrica SO ₃
488	Débil	
502	Muy débil	
564	Media	Deformación asimetrica SO ₃
623	Débil	Sustitución en anillo
645	Débil	
676	Media	
817	Media	
757	Fuerte	Tensión S-C
875	Media	Vibraciones internas y deformaciones en el anillo asomático
908	Media	
942	Media	
965	Media	
1095	Fuerte	
1036	Fuerte	Tensión simetrica SO ₃
1139	Media	Tensión asimetrica SO ₃
1194	Fuerte	Deformación H-C
1246	Débil	
1273	Débil	
1347	Media	
1504	Media	Vibraciones del sistema de doble enlace C=C conjugados
1592	Media	
1642	Fuerte	Deformación de H-O-H en el H ₂ O
1667	Hombro	
3062	Muy débil	Tensión C-H
3311	Muy Fuerte	Tensión O-H en el H ₂ O
3464	Hombro	
3515	Hombro	

**V. SALES DE COBALTO (II), NIQUEL (II) Y COBRE (II) DEL ACIDO
1.5- NAFTALENDISULFONICO**

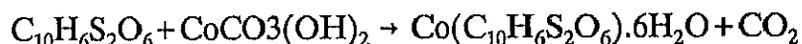
V. SALES DE COBALTO (II), NIQUEL (II) Y COBRE (II) DEL ACIDO 1.5-NAFTALENDISULFONICO.

1. 1.5. Naftalendisulfonato de Cobalto (II)

1.1. Preparación.

Se han obtenido cristales del 1.5-naftalendisulfonato de cobalto(II) hexahidratado por reacción del ácido 1.5-naftalendisulfónico con carbonato básico de cobalto(II) y posterior evaporación de la solución resultante a temperatura ambiente. Durante la reacción y al objeto de favorecerla se efectuó un ligero calentamiento.

El proceso de formación de este compuesto podemos expresarlo mediante la siguiente reacción:



Antes de proceder al estudio de esta sal se hicieron diferentes lavados y recristalizaciones para eliminar el exceso de ácido que pudiera haber quedado ocluído, así como para obtener un producto puro.

El compuesto que es estable al aire a temperatura ambiente y se presenta en forma de cristales prismáticos de color rojo, fué sometido a difracción de rayos X y análisis químicos con objeto de verificar la reproductibilidad de resultados en la diferentes preparaciones.

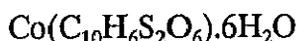
1.2. Composición, solubilidad y densidad.

Los análisis químicos se llevaron a cabo según quedó indicado en el capítulo II de este trabajo. Los resultados analíticos en sólidos y los obtenidos en solución se recogen en la tabla V.1.

TABLA V.1
Datos analíticos del $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

RESULTADOS	%C	%Co
Experimentales	26.8	13.0
Calculados	26.5	12.8

Los resultados obtenidos conducen a formular el compuesto como una sal hexahidratada con la siguiente fórmula empírica.



El compuesto es soluble en etanol y en metanol e insoluble en éter etílico, tetracloruro de carbono, bromoformo y acetona.

Los ensayos de solubilidad de esta sal en agua se han realizado en baños termostatzados a 25°C, y soluciones saturadas en las que se analizó tanto el cobalto como el anión. El valor medio obtenido a través de estos ensayos de la solubilidad es de $S_{25}=35.47$ g/l.

La densidad se determinó por el método de flotación utilizando una mezcla de tetracloruro de carbono y de bromoformo obteniéndose como valor medio para este compuesto de la temperatura de 25°C $D_{25}=1,75$ g/cm³.

1.3. Estructura cristalina

En la bibliografía no existe información sobre la estructura cristalina de este compuesto. Nosotros hemos obtenido cristales que han permitido la resolución estructural por el método del cristal único a partir de un cristal prismático de dimensiones 0.02x0.05x0.04 mm.

El resultado muestra un compuesto con simetría monoclnica grupo espacial $P2_1/c$ cuyos datos cristalográficos, experimentales, de resolución y refinamiento se muestran en la Tabla V.2.

Los datos correspondientes a las coordenadas atómicas y parámetros térmicos de los átomos no hidrogeno U_{eq} , expresados como $U_{eq} = 1/3 \sum (U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j \cdot \cos (a_i \cdot a_j)) \cdot 10^{-4}$ figuran en la Tabla V.3.

Igualmente en la Tabla V.4 se recogen los datos correspondientes a las distancias interatómicas.

Una proyección de la estructura cristalina, vista a lo largo de eje b, se representa en la figura V.1 puede observarse en esta representación como los átomos de cobalto y los aniones 1.5-naftalendisulfonato se encuentran situados en centros de inversión.

Los átomos de cobalto ocupan los centros de las aristas c y b en los paralelogramos que conforman las caras del prisma constitutivo de la celdilla unidad.

FIGURA V.1.
Celdilla unidad de la Sal Co (C₁₀H₆S₂O₆).6H₂O

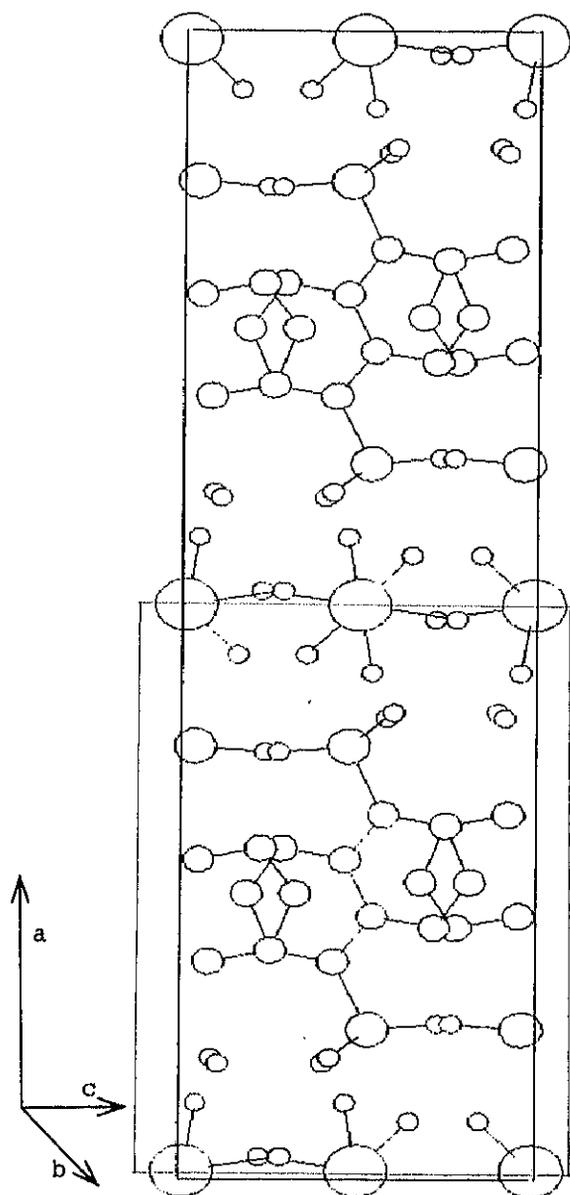


TABLA V.2
Datos cristalográficos experimentales, de resolución y refinamiento
de $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

DATOS CRISTALOGRAFICOS	
* Peso molecular	453.29
* Hábito cristalino	Prismas transparentes rojo claro
* Simetría	Monoclínico
* Grupo espacial	$P2_1/n$
* Determinación celdilla Unidad	Mínimos cuadrados con 25 reflexiones
* Dimensiones celdilla Unidad	$a=9.663(1)\text{Å}; b=6.659(1)\text{Å}, c=13.198(1)\text{Å}$ $\alpha = \gamma = 90.0, \beta = 92.15(3)$
* Empaquetamiento	
- Volumen	848.6 (2) Å ³
- Z	2
- Densidad	1.774 g.cm ⁻³
- F (0 0 0)	466
DATOS EXPERIMENTALES	
* Técnica	Difractómetro Phillips P ω 1100 Monocromador grafito
* Radiación	Cu K α
* Nº de reflexiones independientes	1415
* Nº de reflexiones observadas	1351
* Rango de hkl	0 15 0 7 -11 11 (Sen θ/λ)mx.0.7
* Valor de Rint	0.002
* Corrección de absorción	0.750 2001
RESOLUCION Y REFINAMIENTO	
* Modo de resolución	Patterson y métodos directos
* Modo de refinamiento	Mínimos cuadrados
* Parámetros	
- Número de variables	142
- Grados de libertad	1209
- Relación de libertad	9,5
* Átomos de hidrógeno	Síntesis de diferencias
* Desviación final/error	0.02
* Esquema - ω	Empírico
* R y R ω final	0.058, 0.078
* Computadora y programas	V _{ax} 11/750, Dirdif, X ray-76, Pesos, Difrabs, Parst.

TABLA V.3
Coordenadas y parámetros térmicos de los átomos no hidrógeno

ATOMO	X/a	Y/b	Z/c	U _{eq}
Co1	0.0000 (0)	0.0000 (0)	0.5000 (0)	34 (3)
S1	0.2503 (1)	0.5342 (2)	0.5839 (1)	74 (3)
O11	0.2020 (3)	0.5213 (5)	0.4467 (4)	157 (11)
O12	0.1992 (2)	0.4078 (5)	0.6838 (4)	148 (10)
O13	0.2613 (2)	0.7390 (5)	0.6338 (4)	175 (10)
C1	0.3750 (3)	0.4344 (7)	0.5719 (4)	74 (12)
C2	0.3958 (3)	0.2592 (7)	0.6388 (5)	135 (13)
C3	0.4943 (4)	0.1801 (8)	0.6400 (5)	161 (14)
C4	0.5694 (3)	0.2770 (8)	0.5732 (5)	135 (13)
C9	0.4503 (4)	0.5406 (7)	0.4989 (5)	78 (13)
O1	-0.0880 (2)	0.1488 (5)	0.6453 (3)	114 (9)
O2	0.0248 (3)	0.2779 (5)	0.4054 (3)	161 (10)
O3	0.1216 (3)	0.0365 (6)	0.6345 (4)	148 (10)

TABLA V.4.**Distancias interatómicas en el $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

ENLACE	DISTANCIA
Co1-O1	2.104 (3)
Co1-O3	2.042 (4)
Co1-O2	2.095 (3)
S1-C1	1.783 (4)
C1-C9	1.428 (7)
C3-C4	1.366 (7)
S1-O13	1.453 (4)
S1-O11	1.451 (4)
S2-O13	1.453 (4)
C1-C2	1.357 (7)
C2-C3	1.402 (7)
C1-C10	1.417 (7)

Las moléculas de agua se encuentran colocadas en los vértices de octaedros cuyo centro está ocupado por el cobalto. Las distancias Co-O del agua y los ángulos de enlace en el poliedro de coordinación del Co se recogen en la tabla V.5.

TABLA V.5.**Distancias Co-O y ángulos de enlace en el poliedro de coordinación**

ENLACE	DISTANCIA (Å)	ANGULO	VALOR (°)
Co1-O1 (x2)	2.104 (3)	O1-Co-O2	88.5
Co1-O2(x2)	2.095 (3)	O1-Co-O3	87.7
Co1-O3(x2)	2.040 (4)	O2-Co-O3	92.3

Los octaedros se encuentran ligeramente distorsionados como consecuencia del efecto Jahn-Teller (configuración d^7 de alto spin degenerada en t_{2g}) El ión $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tiene una ligera distorsión consistente en una mayor distancia del enlace Co-O3 y en un ángulo O2-Co-O3 mayor que los otros dos.

En la molécula existen otros poliedros que están constituidos por los grupos C--S--O. Son tetraedros con el átomo de azufre en su interior, los átomos de oxígeno en los tres vértices de la base y en el cuarto vértice, el apical, el carbono del grupo naftaleno anclado al azufre.

El grupo aromático se encuentra situado en el plano con una ligera desviación del carbono (C1) de $-0,015(4)$ Å. El átomo de azufre se encuentra desviado en el mismo sentido que el átomo de carbono en $-0,124(1)$ Å.

El empaquetamiento estructural se establece mediante enlaces de hidrógeno entre las moléculas del agua de coordinación del poliedro de cobalto y los oxígenos de los grupos sulfónicos. Igualmente intervienen en la conformación estructural los enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua de coordinación de cobalto contiguas, y las fuerzas de Van der Waals.

1.4. Comportamiento Térmico

Se ha estudiado el proceso de descomposición térmica mediante

a) Tratamiento en atmósfera de nitrógeno

La gráfica de la figura V.3. muestra un tratamiento térmico del compuesto a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto desde la temperatura inicial de 25°C (temperatura ambiente) hasta 850°C .

FIGURA V.2

Empaquetamiento estructural en la sal $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

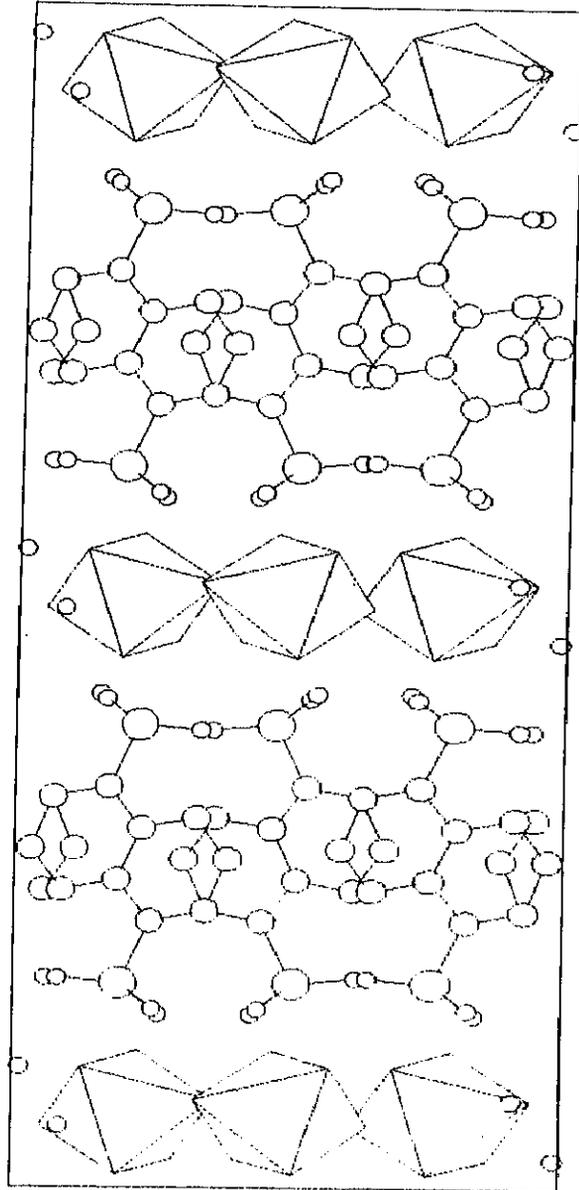


TABLA V.6.

Reacciones, temperaturas y pérdidas de masa en el proceso de deshidratación de la sal $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

REACCIONES	TEMP. °C	% EXP.	% CALC.
$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	95-145	15,8	15,9
$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) + 2\text{H}_2\text{O}$	145-340	8,3	7,9
$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) + 6\text{H}_2\text{O}$	95-340	24,1	23,8

La sal anhidra resultante es relativamente estable entre 340 y 500°C, temperatura a la que comienza la descomposición del grupo orgánico que finaliza hacia los 600°C.

Finalizada la experiencia se detecta en el residuo la existencia de Co_8S_9 (ASTM). La pérdida total de peso a la temperatura final de 85°C es del 75.3% experimental frente a un 79.0% teórico respecto de Co_8S_9 . Estos datos ponen de relieve la existencia de carbono en el residuo final.

La gráfica del ATD muestra por los tres picos existentes entre las temperaturas de 95 y 340°C, que el fenómeno de deshidratación se efectúa en tres fases. La primera, reflejada por el pico existente a los 120°C, se debe a la eliminación de cuatro moléculas de agua. La quinta y sexta moléculas de agua producen efectos endotérmicos cuya expresión gráfica en el ATD son los picos existentes a 230 y 300°C respectivamente.

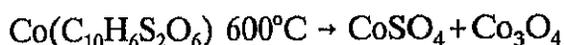
La descomposición del anión tiene lugar a la temperatura de 530°C obteniéndose el pico endotérmico que recoge la gráfica.

b) Atmósfera Estática de Aire

Cuando la descomposición térmica tiene lugar en atmósfera estática de aire, figura V.4., no se observan diferencias sustanciales en el proceso de deshidratación del compuesto que tiene lugar entre las temperaturas de 95 a 340°C. La sal anhidra es estable, como en el caso del tratamiento en atmósfera de nitrógeno, hasta los 500°C.

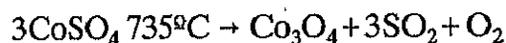
Pasada esta temperatura tiene lugar la descomposición de la sal que lleva aparejada la combustión del grupo orgánico, suceso que queda reflejado en la gráfica del ATD por un efecto exotérmico muy intenso. En la curva de T.G. este fenómeno queda registrado, en el intervalo de temperaturas de 500 a 550°C, por una importante pérdida de peso que en este caso resulta ser considerablemente mayor que en la experiencia con nitrógeno, al ir asociado un fenómeno de combustión.

El residuo resultante a 600°C se identifica mediante difracción de rayos X, como una mezcla de sulfato de cobalto (II) y óxido de cobalto (II,III) (ASTM) la reacción que tiene lugar es:



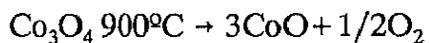
siendo la pérdida experimental de masa de un 77.0%.

Posteriormente, a la temperatura de descomposición del sulfato de cobalto (II), 735°C en el ATD aparece un efecto endotérmico coincidente con una variación de masa en el T.G. debido a la transformación del sulfato de Co(II) en óxido de cobalto (II,III).



El porcentaje de pérdida de masa resulta ser del 81,3%, frente al calculado del 80,2%.

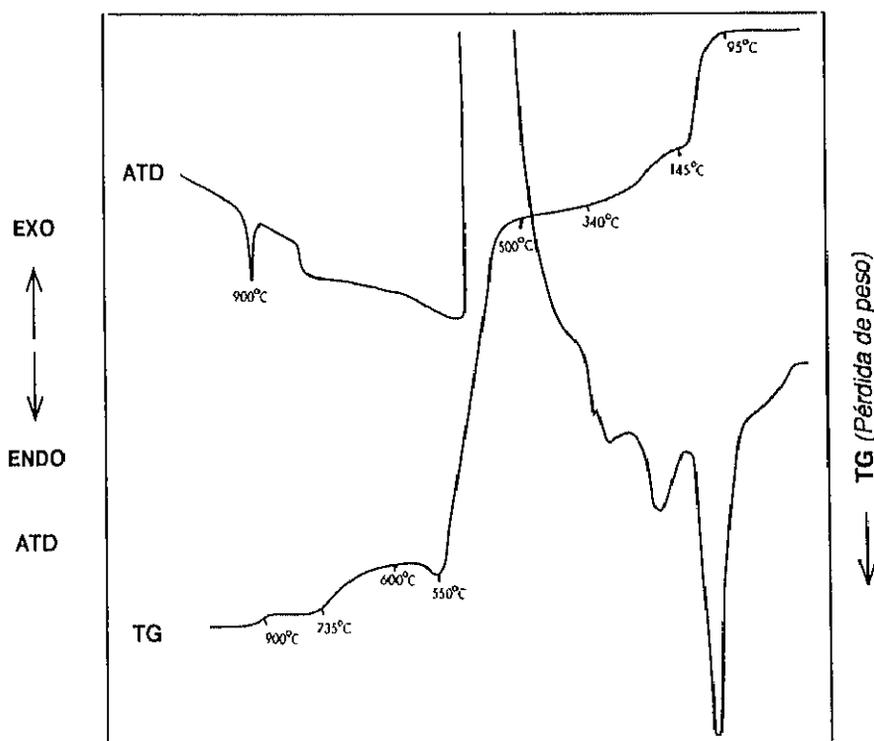
Finalmente a 900°C de temperatura tiene lugar la transformación del óxido de cobalto (II,III) a CoO según la reacción:



La pérdida de masa a esta temperatura es del 82.8% experimental frente al 83,7% calculado.

Esta reacción se registra en el ATD con un efecto endotérmico a la temperatura de 900°C y en el TG con una pérdida de peso. Las reacciones y pérdidas de masa en el proceso de demolición térmica se recogen en la Tabla V.7.

FIGURA V.4
TG y ATD de la descomposición térmica en atmósfera de aire
de la sal $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Al enfriarse al aire y por ser el proceso reversible el residuo que se identifica por rayos X es un óxido de cobalto (II,III).

c) Calorimetría Diferencial de Barrido

Por último se ha realizado la deshidratación de la sal mediante la técnica D.S.C.

La experiencia se realizó entre la temperatura ambiente y 450°C a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto y en corriente de N₂.

La figura V.5. muestra la representación gráfica del fenómeno pudiendo observarse como el proceso transcurre en tres etapas no separables al realizar la integración para el cálculo de la variación entálpica y cuyo valor en el proceso total es de $\Delta H = 263.9$ KJ/mol correspondiendo 43,98 KJ de agua.

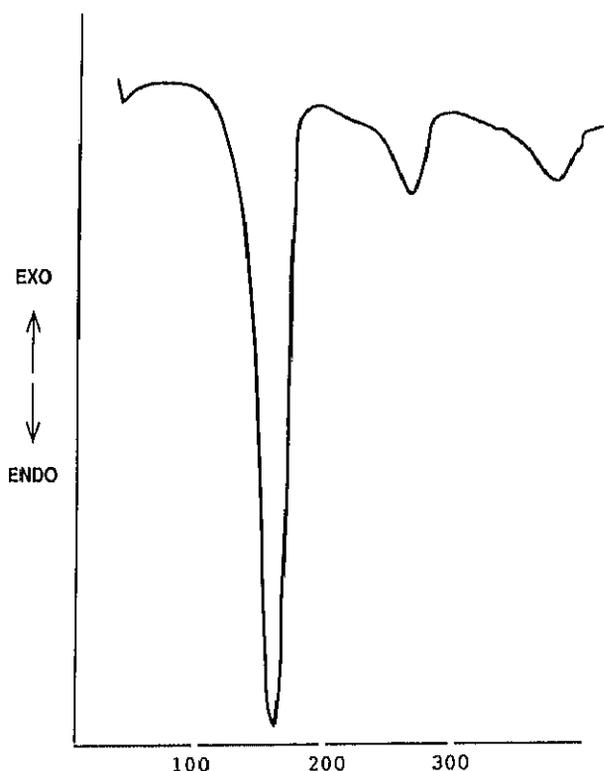
TABLA V.7.

Reacciones, temperaturas y pérdidas de masa en el proceso de descomposición térmica del $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de aire

REACCIONES	TEMP. °C	% EXP.	% CALC.
$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) + 6\text{H}_2\text{O}$	95-340	24,3	23,8
$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{Co}_3\text{O}_4$	600	77,0	78,0
$\text{CoS}_4 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}$	735	80,2	81,3
$\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} + \text{O}_2$	900	82,8	83,7

FIGURA V.5

D.S.C. de la deshidratación de la sal $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$



1.5. Medidas magneticas

Se ha efectuado el estudio de la variación de la susceptibilidad magnética del 1.5-naftalendisulfonato de $\text{Co}(\text{II})$ hexahidratado entre temperaturas comprendidas en el intervalo de 300 a 77K.

La figuras V.6 representa la variación de las medidas de susceptibilidad frente a la temperatura. Los valores de la susceptibilidad magnética encontrados han sido corregidos teniendo en cuenta el diamagnetismo de los diferentes grupos funcionales y de los elementos constituyentes del compuesto.

De los resultados obtenidos se desprende que el compuesto, en el intervalo de temperaturas de la experiencia posee un paramagnetismo simple.

La representación de la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura responde a una función lineal del tipo:

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{CT} + \frac{\theta}{C}$$

Sigue portanto un comportamiento Curie Weiss cuya expresión algebraica pasar este compuesto ajustada por mínimos cuadrados es la siguiente $1/X = 3.7202 + 0.3070$

Con un coeficiente de correlación = 0.992

El valor de la constante de Curie es $C = 3.257$ e.m.u. Kmol^{-1} y la de Weiss $\theta = -12.117$ K el momento magnético calculado tiene un valor $M = 5.10$ MB. Valor que se encuentra dentro de los margenes esperados para el ión Co(II) cuando esta coordinado octaedricamente (casos en que existe tanto contribución orbital y de spin la primera de ellas es elevada)

La resolución de la estructura cristalina confirma lo expuesto al poner de manifiesto la existencia de un grupo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en el que el Co(II) esta coordinado octaedricamente.

1.6. Espectroscopia infrarroja

El espectro infrarrojo de este compuesto se encuentra representado, en el rango de frecuencias de 4000 a 200 cm^{-1} en la figura V.8. La tabla V.8 recoge las asignaciones efectuadas para las frecuencias del espectro.

FIGURA V.6
Representación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura (K)
de la sal $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

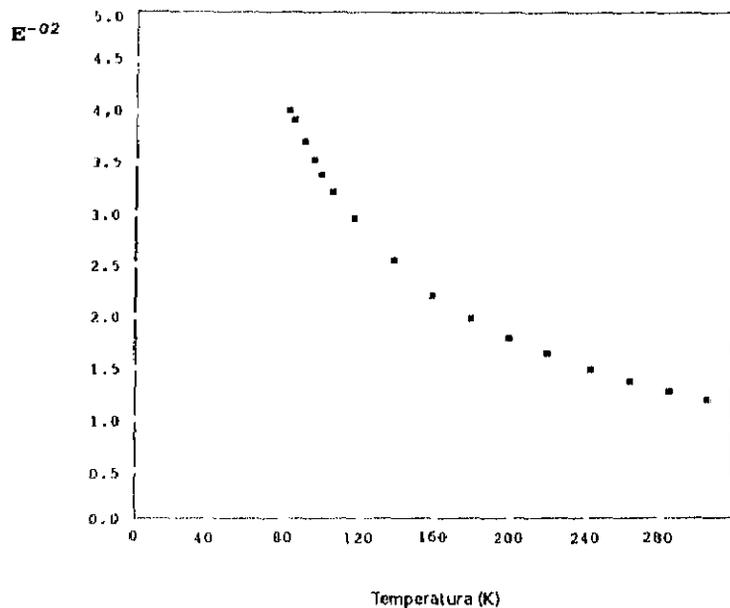
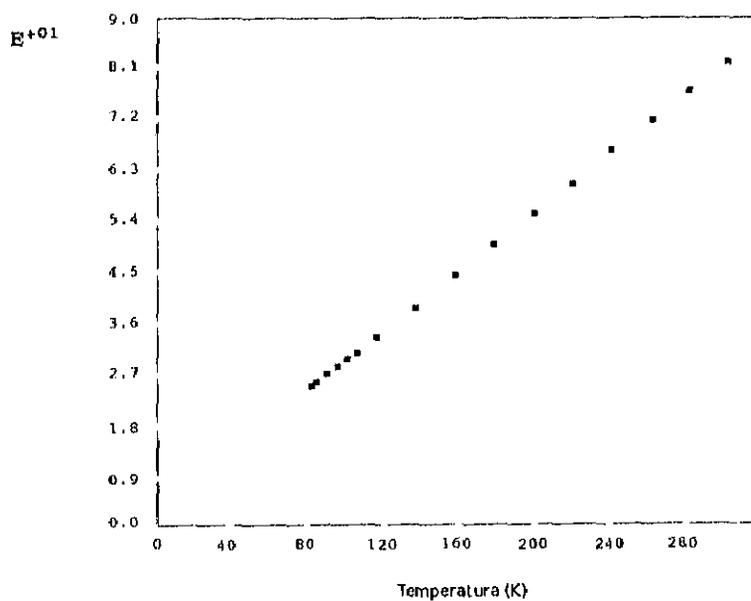


FIGURA V.7
Representación de la inversa de la susceptibilidad magnética
frente a la temperatura (K) en la sal $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



En primer término cabe destacar las bandas propias del grupo SO_3 que se encuentran situadas en el entorno 1034 a 1208 cm^{-1} , correspondiendo la frecuencia más baja del intervalo a la tensión simétrica del grupo y la superior a la asimétrica.

Las atribuidas a las deformaciones de este grupo se encuentran situadas a 528 cm^{-1} (deformación simétrica) y 568 cm^{-1} asignada a la asimétrica.

Las bandas a 768 y 790 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de tensión de los enlaces carbono azufre.

A 3273 cm^{-1} aparece una banda muy ancha correspondiente a la vibración de tensión de los OH asociados al agua con dos hombros a 3395 y 3472 cm^{-1} . Las deformaciones debidas H-OH en el agua aparecen a 1653 en una banda fuerte.

TABLA V.8

Asignación de frecuencias en el espectro infrarrojo de la sal $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

FRECUENCIA cm^{-1}	INTENSIDAD	ASIGNACIÓN
460	Débil	Tensión SO_3
528	Débil	Deformación simétrica SO_3
568	Débil	Demormación asimétrica SO_3
610 666	Fuerte Media Fuerte	Bandas de sustitución en amarillo
758 790	Media Fuerte	Tensión S-C
1034	Fuerte	Tensión simétrica SO_3
1157 1174 1208	Fuerte Débil Fuerte	Tensión asimétrica SO_3
1238 1333	Media Media	Deformaciones H-C
1502	Media	Vibraciones del sistema de doble (C=C) conjugados
1653	Fuerte	Deformación del H-O.H en el H_2O
3273 3395 3472	Muy Fuerte Hombro Hombro	Tensión O-H en el H_2O

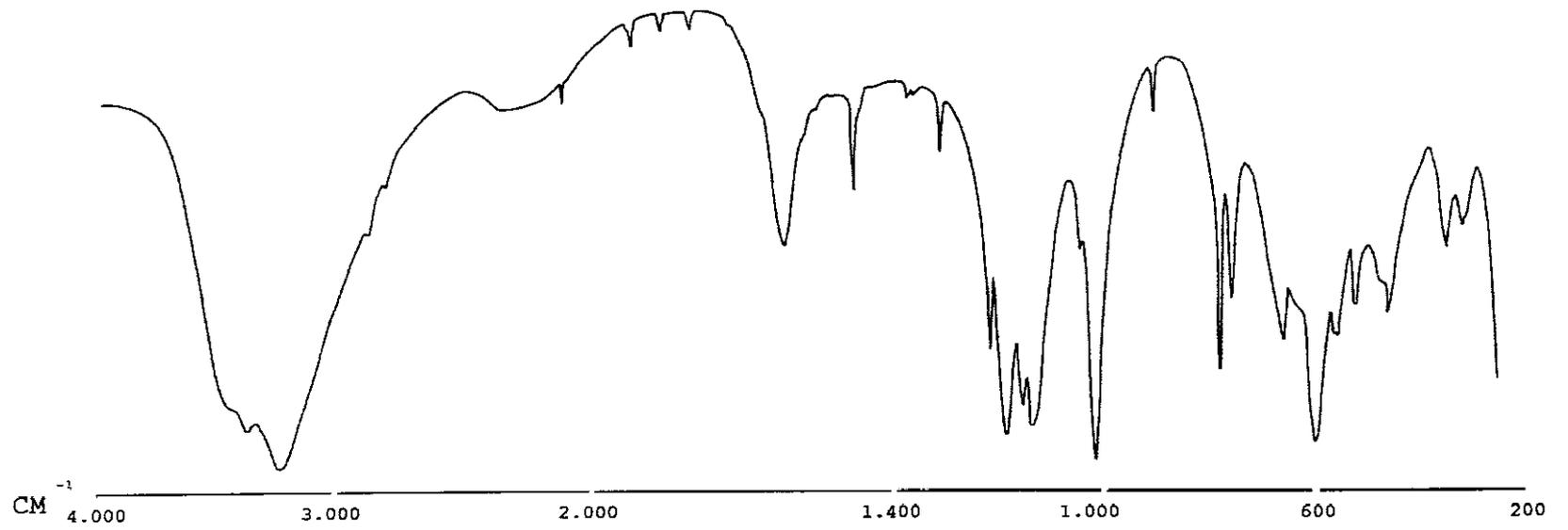


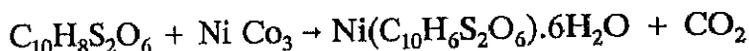
FIGURA V.8.
Espectro infrarrojo de la sal $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

2. 1,5-naftalendisulfonato de Níquel (II)

2.1. Preparación

Esta sal se ha obtenido por la reacción del ácido 1,5-naftalendisulfónico con carbonato de níquel. El producto obtenido, al que se hicieron diferentes recristalizaciones, se presenta en forma de cristales de color verde y es estable al aire a temperatura ambiente. La reproductividad de los resultados se verificó mediante difracción de Rayos X por el método de polvo.

El proceso de formación de este compuesto podemos expresarlo mediante la siguiente ecuación química:



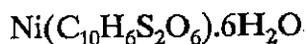
2.2. Composición, solubilidad y densidad

Los resultados analíticos en sólidos y los obtenidos en solución son los que se recogen en la tabla V.9. Los análisis de carbono y de níquel se efectuaron según lo descrito en el capítulo II.

TABLA V.9
Resultados analíticos del Ni(C₁₀H₆S₂O₆)·6H₂O

RESULTADOS	% C	% Ni
Calculados	41.3	10.1
Experimentales	41.0	10.0

Los resultados obtenidos conducen a formular el compuesto como una sal hexahidratada con la siguiente fórmula empírica:



Se ha determinado la solubilidad de la sal en agua obteniéndose para la temperatura de 25°C el valor de $S_{25} = 27.2$ g/l.

El compuesto es insoluble en tetracloruro de carbono, bromoformo y acetona. En condiciones normales la sal es soluble en metanol y en caliente en etanol.

La densidad se determinó por picnometría a la temperatura de 20°C utilizando tolueno como agente dispersante obteniéndose como valor medio para este compuesto a la temperatura de 20°C, $D_{20} = 1.54$ g/cm³.

2.3. Difracción de rayos X.

Por el método del cristal único se midieron los parámetros de la red y se comprobó que el compuesto es isomorfo con el análogo de cobalto cuya estructura se describe en el punto V 1.3 de este trabajo, por lo que no se completó la resolución estructural.

Con objeto de caracterizar la sal se efectuaron diagramas de rayos X por el método de polvo, deduciendo a partir de uno de ellos los parámetros reticulares del compuesto que son como era de esperar idénticos a los medidos por el método del cristal único.

La figura V.9 muestra un difractograma del compuesto para valores de 2θ comprendidos entre 2° y 60° utilizando Si como patrón interno y coincide exactamente con el obtenido para la sal isomorfa de Co(II).

El tratamiento de las líneas observadas mediante un programa TREOR-4 () nos da como mejor solución la que se corresponde con un factor de fiabilidad $M = 12$ y en la que el programa calcula 52 líneas con respecto de las 37 observadas.

El refinamiento de la celdilla unidad con el programa AFFMA () nos lleva a un compuesto de simetría monoclnica con los parámetros de celdilla que figuran en la Tabla V.10.

Los valores experimentales encontrados para los espaciados, junto con los calculados, las intensidades relativas y los índices de Miller se encuentran en la Tabla V.11.

Tabla V.10
Parámetros reticulares de 1.5-naftalendisulfonato de Ni(II)-hexahidratado

a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (Å)	Simetría
13.646 (0)	6.630 (2)	11.283 (3)	103.30 (3)	Monoclnica

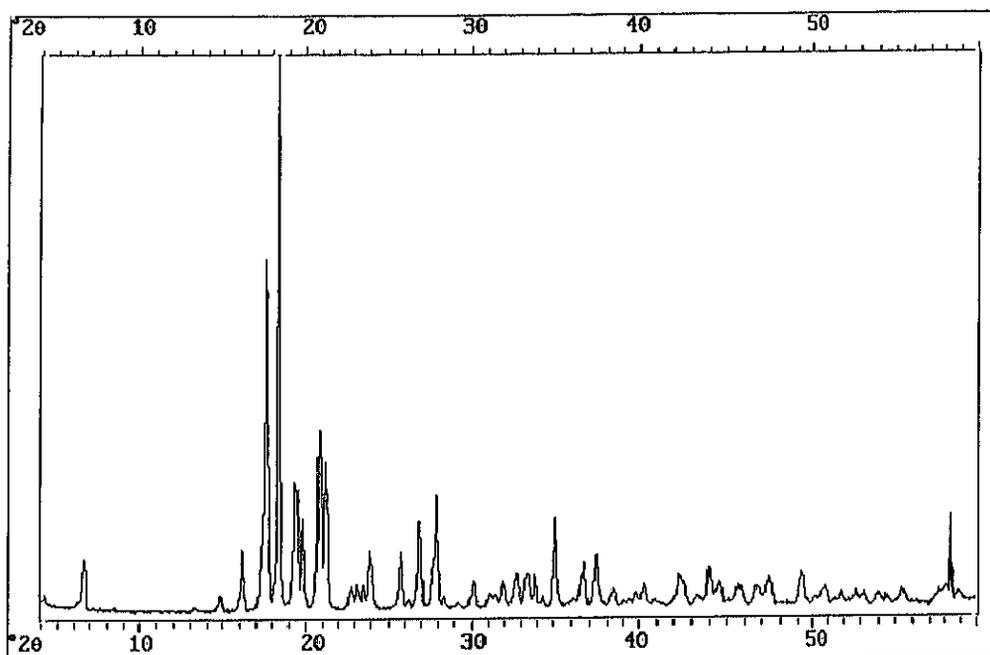
El volumen de la celdilla es 993.6 (1) Å³.

TABLA V.11
Resultados de difracción de rayos X de 1.5-naftalendisulfonato de Ni (II)-hexahidratado

Nº	d_{exp}	d_{cal}	I/I ₀	h	k	l
1	13.343	13.342	6.17	0	1	0
2	14.924	14.921	2.39	1	1	0
3	16.149	16.130	6.92	0	0	2
4	17.640	17.694	32.50	1	1	1
5	18.452	18.432	100.0	-2	0	2
6	19.355	19.310	14.50	-2	1	1
7	19.803	19.808	9.00	-3	0	1
8	20.823	20.868	19.32	-1	1	2
9	22.800	22.823	19.32	-2	1	2
10	23.181	23.158	14.22	1	1	2
11	23.954	23.958	3.20	-3	1	1
12	26.872	26.869	3.52	0	2	0
13	27.851	27.818	3.378	0	1	3

Nº	d _{exp}	d _{cal}	I/I ₀	h	k	l
14	28.415	28.452	7.03	-1	2	1
15	30.109	30.103	6.92	2	2	0
16	30.991	30.954	1.86	-3	1	3
17	31.375	31.413	9.98	-1	2	2
18	31.924	31.929	13.00	-4	0	3
19	32.772	32.782	2.31	-2	2	2
20	33.363	33.380	1.47	2	1	3
21	33.842	33.916	3.84	-5	0	2
22	35.066	35.056	2.45	-2	1	4
23	36.613	36.595	2.36	-5	1	2
24	37.406	37.364	3.81	-4	0	4
25	38.381	38.337	4.37	4	2	0
26	39.067	39.085	4.68	5	1	1
27	39.391	39.431	3.33	-5	1	3
28	39.862	39.843		-4	1	4
29	40.231	40.241	1.81	-6	0	2
30	42.492	42.481	8.22	-2	1	5
31	44.056	44.071	4.41	-1	3	2
32	44.577	44.534	5.40	2	3	1
33	46.667	46.635	3.10	-7	0	1
34	47.340	47.337	3.21	2	2	4
35	49.136	49.114	3.95	-4	3	1
36	55.368	55.378	4.28	0	4	0
37	59.196	59.201	10.71	5	3	2

FIGURA V.9
Difractograma de rayos X de la Sal Ni ($C_{10}H_6S_2O_6$). $6H_2O$



1.4. Comportamiento térmico

Se ha estudiado el proceso de descomposición térmica de este compuesto mediante experiencias realizadas en atmósferas de nitrógeno y dinámica de aire. Las técnicas utilizadas han sido análisis termogravimétrico y termicodiferencial, siendo en ambos casos el intervalo de temperatura motivo de estudio el comprendido entre 20° y 1000° C. Mediante la técnica de D.S.C. se ha estudiado el efecto calorífico debido a la deshidratación de la sal. Por último se han identificado los productos obtenidos en los diferentes tratamientos mediante difracción de rayos X por el método del polvo cristalino.

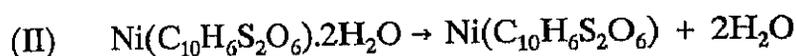
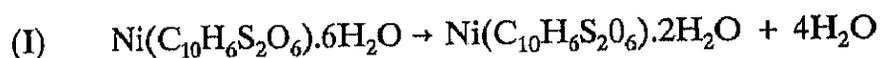
a) Tratamiento en atmósfera ni nitrógeno

Los resultados obtenidos en un tratamiento térmico de este compuesto se recogen en las gráficas de la figura V.10.

En la figura se observa que entre la temperatura ambiente y los 95°C existe, tanto en la gráfica del T.G. como del A.T.D., un tramo horizontal durante el cual la sal hexahidratada es estable.

Entre 95° y 260°C, el T.G. presenta una pérdida de masa correspondiente a seis moléculas de agua, la curva del T.G. a los 170°C tiene una inflexión, y en el A.T.D. aparecen dos procesos endotérmicos contiguos, centrados a 145° y a 215°C.

Los cálculos realizados sobre pérdidas de peso en los tramos de 95 a 170°C y 170 a 260°C dan como resultado que en el primero se pierden cuatro moléculas de agua y en el segundo las dos restantes.



Las pérdidas de peso experimental y calculada que tienen lugar en estas fases del proceso de deshidratación son:

TABLA V.12

Pérdidas de peso experimentales y calculadas en el proceso de deshidratación del $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de N_2 .

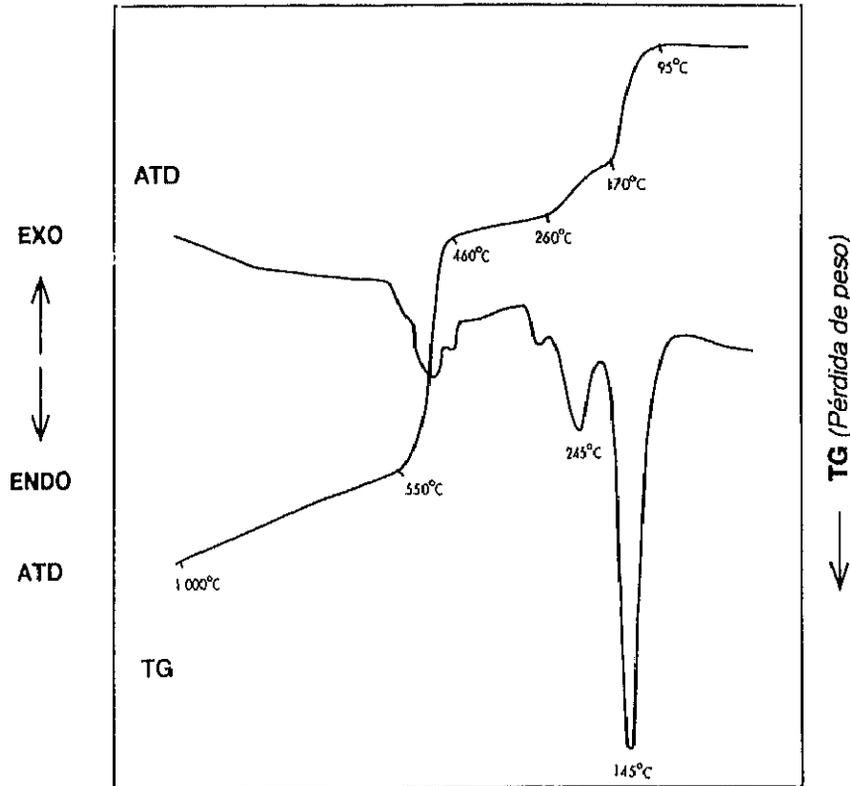
Proceso	T °C	% calc.	% exp.	nH ₂ O
I	95-170	15.9	16.4	4H ₂ O
II	170-260	7.9	7.2	2H ₂ O
(I)+(II)	95-260	23.8	23.6	6H ₂ O

El compuesto resultante -el 1,5-naftalendisulfonato de níquel (II)- es estable hasta los 460°C, temperatura a la cual se inicia la descomposición del radical orgánico que finaliza a los 550°C.

El residuo obtenido a 1000°C, temperatura final de la experiencia, se identifica, mediante difracción de rayos X, como Ni (ASTM 4-0835). La pérdida de peso producida en el proceso para esta temperatura es del 78.3% frente a una calculada del 83.4%.

FIGURA V.10

TG y ATD de la descomposición térmica de la Sal
 $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de N_2

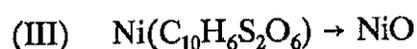
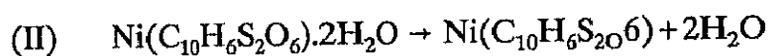
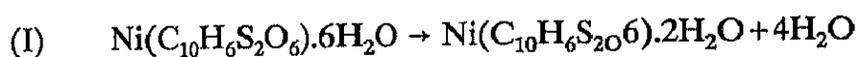


b) Atmósfera estática de aire

Si la descomposición térmica de la muestra tiene lugar en atmósfera de aire el proceso de deshidratación transcurre de forma muy similar al tratamiento en atmósfera de nitrógeno. En primer término y hasta los 100°C la sal hidratada es estable. Posteriormente se produce una pérdida de peso que tiene su reflejo gráfico (figura V.11 en el escalón existente entre las temperaturas de 100 y 280°C. La pérdida porcentual de peso producida en este intervalo de temperaturas del 23.6%, frente

a la calculada del 23.8%, pone de manifiesto la eliminación de seis moléculas de agua. El compuesto anhidro es estable hasta los 420°C instante en el cual comienza la destrucción del grupo orgánico simultaneamente con la combustión del radical aromático, proceso que finaliza en el entorno de los 500°C. El residuo a esa temperatura es NiO, y hasta los 1000°C no se produce ninguna otra transformación como reflejan las curvas de T.G. y A.T.D. de la figura.

El espectro de difracción de rayos X de los dos cortes efectuados a 600 y 1000°C coincide con el del NiO (ASTM 4-083). Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Las variaciones de masa experimentales y calculadas son para cada caso y desde la temperatura inicial de la experiencia las de la tabla V.12.

TABLA V.13

Pérdidas de peso experimentales y calculadas en el proceso de descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de aire

Reacción	T (°C)	% (cal)	% (exp)
I	20-170	15.9	16.1
II	20-280	23.6	23.8
III	20-1000	83.4	83.2

c) Calorimetría diferencial de barrido

Finalmente hemos estudiado el proceso de deshidratación de la sal mediante la técnica D.S.C. La experiencia se realizó entre la temperatura ambiente y 400°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto y en corriente de N₂. La figura V.12 muestra la representación gráfica del fenómeno pudiendo observarse como el proceso se efectúa con dos pérdidas sucesivas de agua que no son separables al realizar la integración para calcular la variación de la entalpía.

Tomando el valor de H del proceso total, $\Delta H = 320 \text{ KJ/mol}$ de muestra inicial, obtenemos un valor de $\Delta H = 53.33 \text{ KJ}$ por mol de agua desprendida.

FIGURA V.11
TG y ATD de la descomposición térmica de la Sal
Ni (C₁₀H₆S₂O₆) · 6H₂O

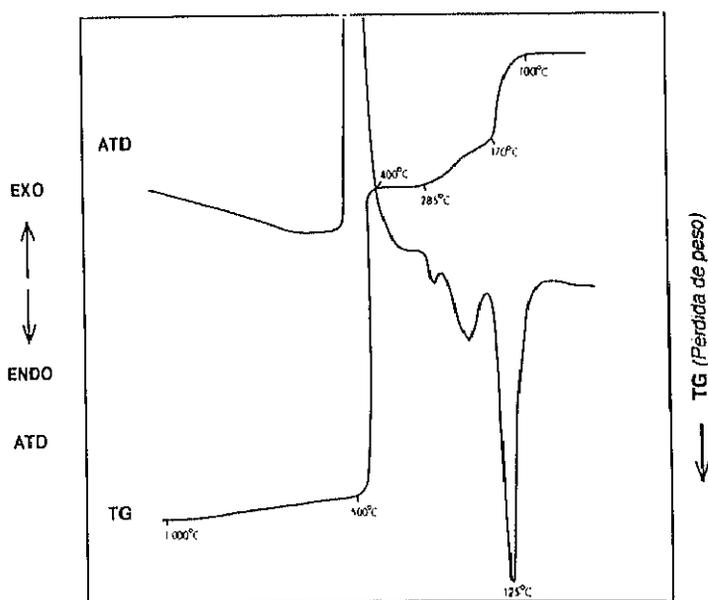
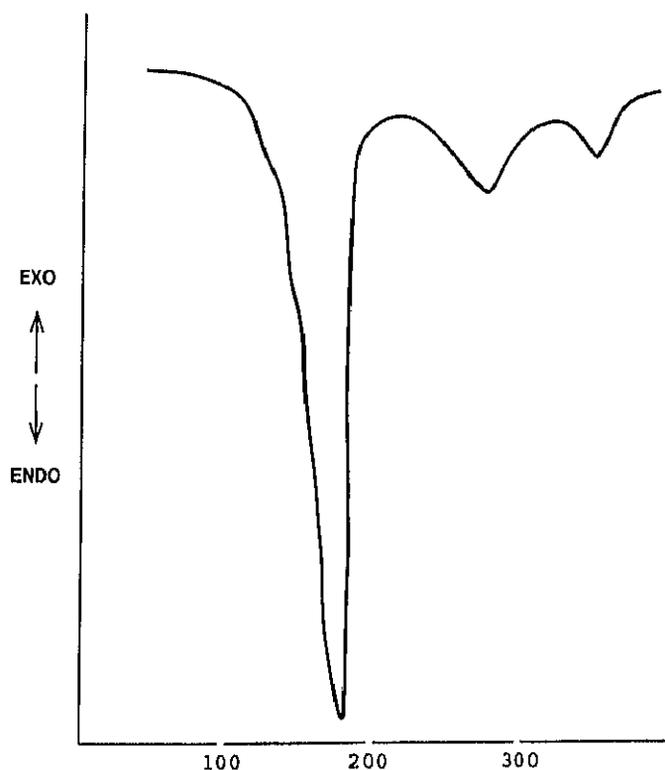


FIGURA V.12
DSC del proceso de deshidratación de la Sal Ni (C₁₀H₆S₂O₆)·6H₂O



2.5. Medidas magnéticas

El estudio de la variación de la susceptibilidad magnética molar de esta sal se ha realizado para temperaturas comprendidas en el intervalo de 300 a 77 K.

En la figura V.13 se representan para este compuesto los valores de la susceptibilidad obtenidos a partir de los valores experimentales encontrados, corregidos teniendo en cuenta el diamagnetismo de los diferentes átomos del compuesto.

La representación de la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura es una recta, Fig. V.14 que, ajustada por mínimos cuadrados resulta:

$$\frac{1}{\chi} = 2.8211 + 0.7012 \times T$$

con un coeficiente de correlación $r = 0.99$.

Puede decirse por tanto que en el intervalo de temperaturas estudiado, el compuesto se comporta como una sustancia con paramagnetismo simple que sigue la ley de Curie-Weiss:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{CT} - \frac{\theta}{C}$$

El valor para la constante de Curie, calculado a partir de los valores experimentales es: $C = 1.42 \text{ e.m.u. mol}^{-1} \cdot \text{K}$ y la constante de Weiss: $\theta = -4.02 \text{ K}$.

El momento magnético calculado como $\mu = \sqrt{8C}$ da un valor de 3.370 MB.

Dicho valor se encuentra de acuerdo con los encontrados habitualmente en la bibliografía para el ión Ni(II) () en los casos en los que existe tanta contribución orbital como de spin y el Ni(II) se encuentra en un entorno octaédrico de campo débil.

2.6. Espectroscopía infrarroja

En general y como era de esperar, dada su similitud estructural, los espectros de IR de esta sal muestran una distribución de bandas que es bastante parecida a la sal 1,5-naftalendisulfonato de Co (II).

FIGURA V.13

Representación de la susceptibilidad magnetica frente a la temperatura (K) en la Sal Ni ($C_{10}H_6S_2O_6$). 6 H₂ O

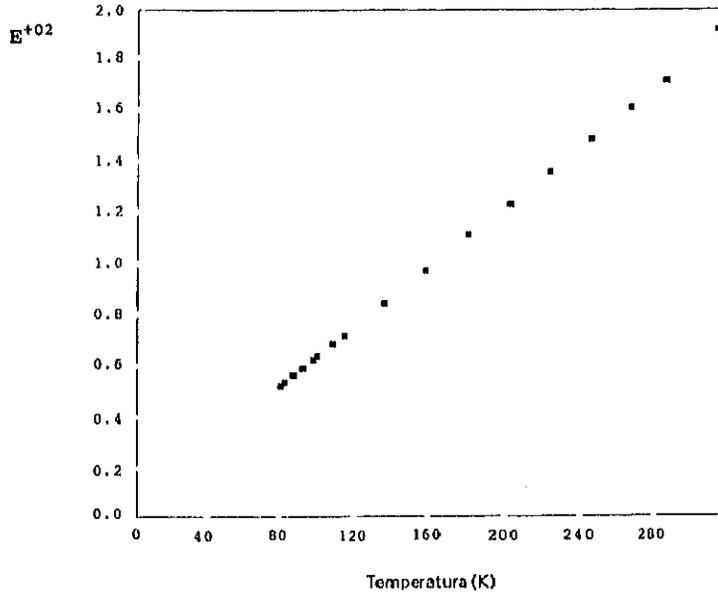
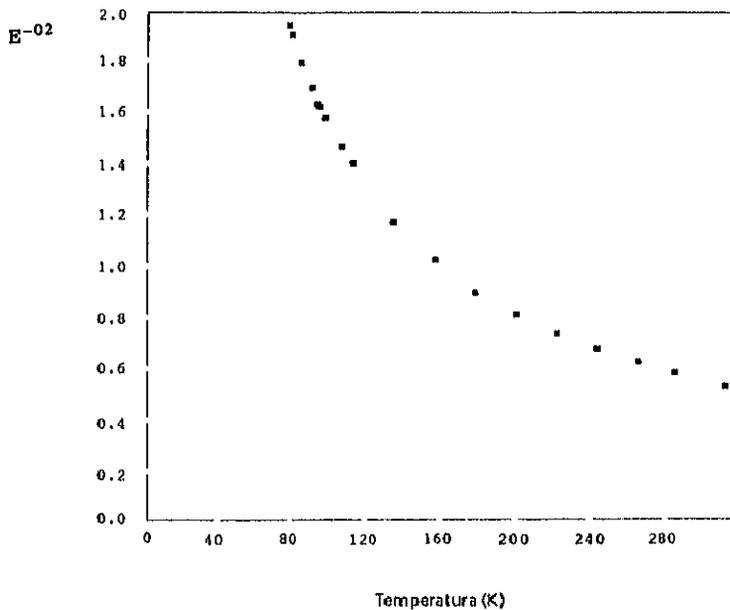


FIGURA V.14

Representación de la inversa de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura (k) en la Sal Ni ($C_{10}H_6S_2O_6$). 6 H₂ O



En la tabla V.14 se recogen las frecuencias de vibración del compuesto y las asignaciones encontradas. En la figura V.15 se muestra un espectro del compuesto entre 4000 y 200 cm^{-1} .

Las bandas que aparecen en frecuencias bajas se pueden asignar a las vibraciones y deformaciones de los enlaces del núcleo aromático.

En la zona a 1500 cm^{-1} se encuentran las vibraciones características de los dobles enlaces conjugados presentes en el grupo aromático.

Las bandas de combinación se registran en la zona comprendida entre 1700 y 2000 cm^{-1} y son de débil intensidad.

Las vibraciones de tensión del grupo de SO_3 se encuentran en el entorno de los 1210 cm^{-1} (tensión asimétrica del SO_3) y a 1035 (tensión simétrica SO_3). Las asignadas a las deformaciones del grupo aparecen 570 cm^{-1} (deformación asimétrica SO_3) y a 528 cm^{-1} (deformación simétrica SO_3). La distorsión del grupo SO_3 a 470 cm^{-1} . Las bandas a 791 768 cm^{-1} corresponden a la vibración de tensión del enlace S-C.

Por último la vibración de tensión de los grupos asociados del agua aparece como banda ancha y fuerte con un máximo a los 3273 cm^{-1} y hombros a 3380 y 3485 cm^{-1} . La correspondiente a la deformación H o H a 1650 cm^{-1} .

TABLA V.14

Asignación de frecuencias en el espectro infrarrojo de la Sal Ni (C₁₀H₆S₂O₆).6 H₂O

FRECUENCIA cm ⁻¹	INTENSIDAD	ASIGNACIÓN PROPUESTA
485	Débil	Torsión SO ₃
528	Débil	Deformación simétrica SO ₃
571	Débil	Deformación asimétrica SO ₃
609	Fuerte	Sustitución en el anillo
666	Fuerte	
768	Media	Tensiones C-S
791	Fuerte	
1035	Fuerte	Tensión simétrica SO ₃
1167	Fuerte	Tensión asimétrica SO ₃
1174	Débil	
1209	Fuerte	
1237	Media	Deformaciones H-C
1320	Débil	
1500	Media	Tensión del sistema de dobles enlaces en el grupo aromático
1656	Fuerte	Vibraciones debidas a la deformación de O-H
1750	Muy débil	Bandas de combinación y sustitución en el grupo aromático
2000	Muy débil	
3280	Fuerte	Tensión del agua
3380	Débil	
3452	Débil	

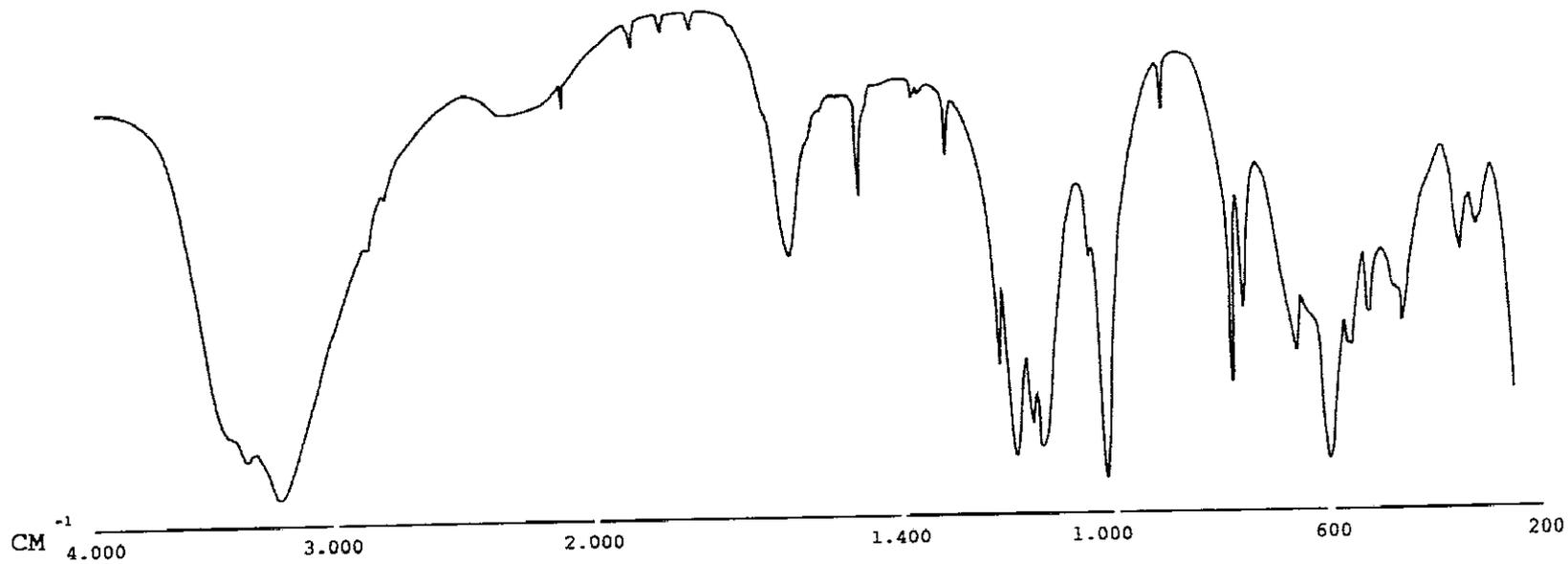


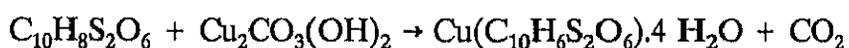
FIGURA V.15
Espectro infrarrojo de la Sal Ni ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6$). $6\text{H}_2\text{O}$

3. 1,5-Naftalendisulfonato de Cobre (II)

3.1. Preparación

Se ha obtenido la sal cristalizada de cobre (II) del ácido 1,5-naftalendisulfónico. La obtención ha consistido en adicionar a una disolución de concentración conocida del ácido la cantidad requerida de un carbonato básico de cobre (II)

El proceso de formación de este compuesto podemos expresarlo mediante la siguiente reacción:



Durante el proceso y con objeto de favorecer la reacción, se llevó a cabo un ligero calentamiento (entre 30 y 40°C). Posteriormente el producto obtenido se separó por filtración de las aguas madres procediéndose a efectuar diferentes lavados y recristalizaciones para eliminar el exceso de ácido como para obtener un producto puro.

El compuesto se presenta en forma de cristales de color azul claro, estables al aire, a temperatura ambiente.

El producto obtenido fué sometido a difracción de rayos X con objeto de verificar la reproductibilidad de los resultados en la diferentes preparaciones efectuadas así como al análisis químico.

3.2 Composición, solubilidad y densidad.

Los análisis químicos se llevaron a cabo según quedó indicado en el capítulo II de este trabajo.

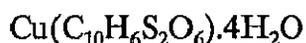
Los resultados analíticos en sólidos y los obtenidos en solución son los que se recogen en la tabla V.15

TABLA V.15

Datos analíticos del $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

RESULTADOS	% C	% Cu
Experimentales	28.7	14.8
Calculados	28.5	15.0

Lo que no permite afirmar que la sal obtenida es un tetrahidrato con la siguiente fórmula empírica:



Las experiencias de solubilidad de esta sal en diferentes disolventes orgánicos así como en agua, se realizaron a temperatura ambiente.

La solubilidad del compuesto en los disolventes utilizados es semejante a las de las otras sales del mismo ácido que en este trabajo se estudián. El compuesto es soluble en etanol y en metanol e insoluble en este éter, tolueno, tetracloruro de carbono, bromoformo y acetona.

Los ensayos cuantitativos para conocer la solubilidad de esta sal en agua se han realizado en baños termostalizados a 25°C en las que se analizó

tanto el cobre como el anión 1,5-naftalendisulfónico. El valor medio de la solubilidad obtenido a través de estos ensayos es de $S_{25}=56,32\text{g/e}$.

La densidad se determinó por picnometría utilizando tolueno como agente dispersante. Las experiencias se llevaron a cabo en un baño de agua termostalizado a 25°C .

El resultado, tomando como tal el valor medio de las experiencias realizada permite proponer como densidad del compuesto a la temperatura de 25°C $D_{25}=1,89\text{ g cm}^3$

3.3. Estructura Cristalina.

La resolución de la estructura cristalina de este compuesto se ha llevado a cabo a partir del crecimiento de cristales de esta sal. El cristal seleccionado sobre el cual se ha llevado a efecto la resolución de la estructura mediante la técnica del monocristal era prismática y tenía por dimensiones $0,05 \times 0,20 \times 0,30\text{ mm}$.

El resultado muestra un compuesto de simetría ortorrómbica, grupo especial $Pcab$ cuyos datos cristalográficos, experimentales, de resolución y de estructura figurán en la Tabla V.16.

La estructura se resolvió por métodos directos y se refinó por mínimos cuadrados. Los átomos de hidrógeno se localizarón por síntesis de diferencial. Los factores de acuerdo finales fuerón $R=0,034$ y $R_w=0,030$

Los datos correspondientes a las coordenadas atómicas y parámetros térmicos U_{eq} , expresados como $U_{eq} = 1/3 \sum U_{ij} \cdot a_i \cdot a_j \cdot \cos(a_i \cdot a_j) \cdot 10^{-3}$ figuran en la Tabla V.17. Igualmente en la tabla Tabla V.18 se recogen los datos correspondientes a las distancias interatómicas. Una proyección de

la estructura cristalina vista según el eje b , se representa en la figura V.16. La configuración estructural muestra cadenas de octaedros dispuestas a las distancias de c y $c/2$. Alternando entre ellos se muestran los aniones 1, 5-naftalendisulfonato.

La estructura se compacta, tanto en el sentido del eje b como del eje c , mediante enlaces de hidrógeno entre los oxígenos de los grupos sulfónicos que no forman parte de los octaedros de coordinación y los oxígenos de las moléculas de agua que conforman el plano ecuatorial de los octaedros.

La geometría molecular y la numeración de los átomos que la conforman se encuentra representada en la figura V.17.

La esfera de coordinación del cobre (II) puede describirse como un octaedro deformado que se encuentra en un estado electrónico inestable disminuyendo su simetría y separando el estado degenerado (efecto Jahn Teller).

La explicación dinámica está en que de los dos orbitales e_g el orbital z_2 se encuentra ocupado por dos electrones y el (x_2-y_2) posee un sólo electrón siendo por tanto los cuatro ligantes del plano xy , en nuestro caso los correspondientes al agua, los que se aproximan más al ión central. Los dos restantes ligandos, pertenecientes a oxígenos de grupos sulfónicos diferentes, se encuentran sobre el eje mayor del octaedro distorsionado.

Las distancias y ángulos de enlace en el poliedro de coordinación se recoge en la Tabla V.19.

FIGURA V.16

Proyección de la estructura cristalina según el eje b Sal Cu $(C_{10}H_6S_2O_6) \cdot 4H_2O$

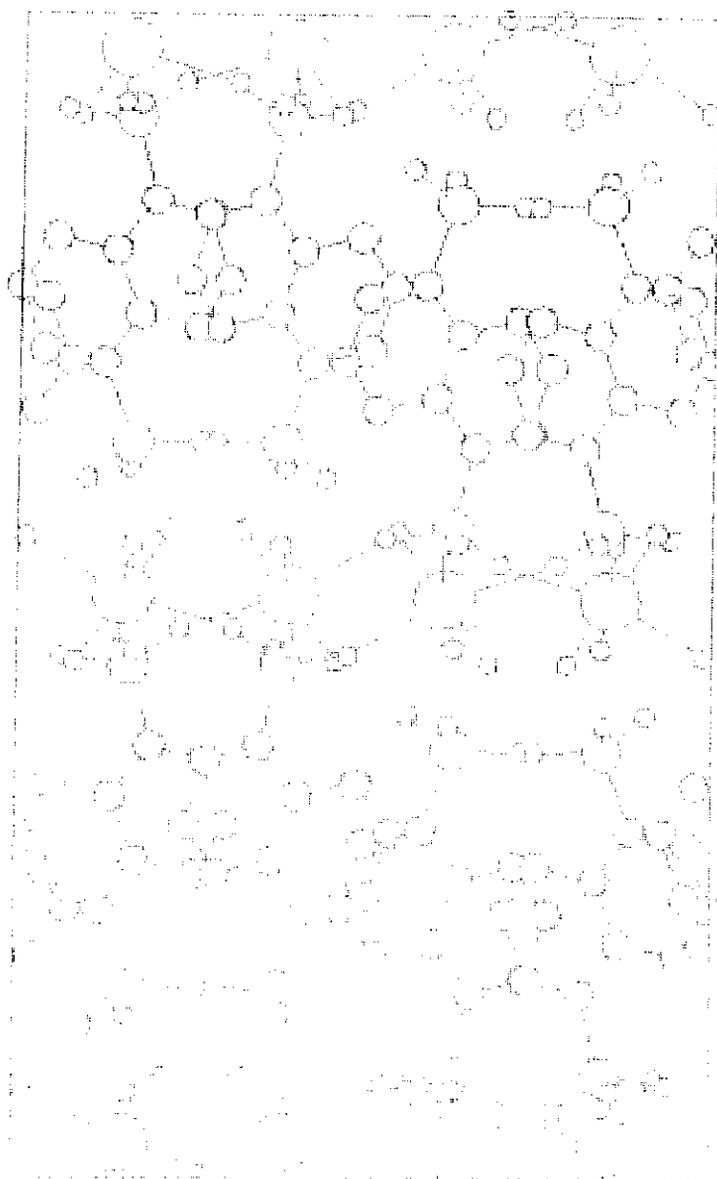


FIGURA V.17

Detalle de la geometría de la estructura de la sal $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

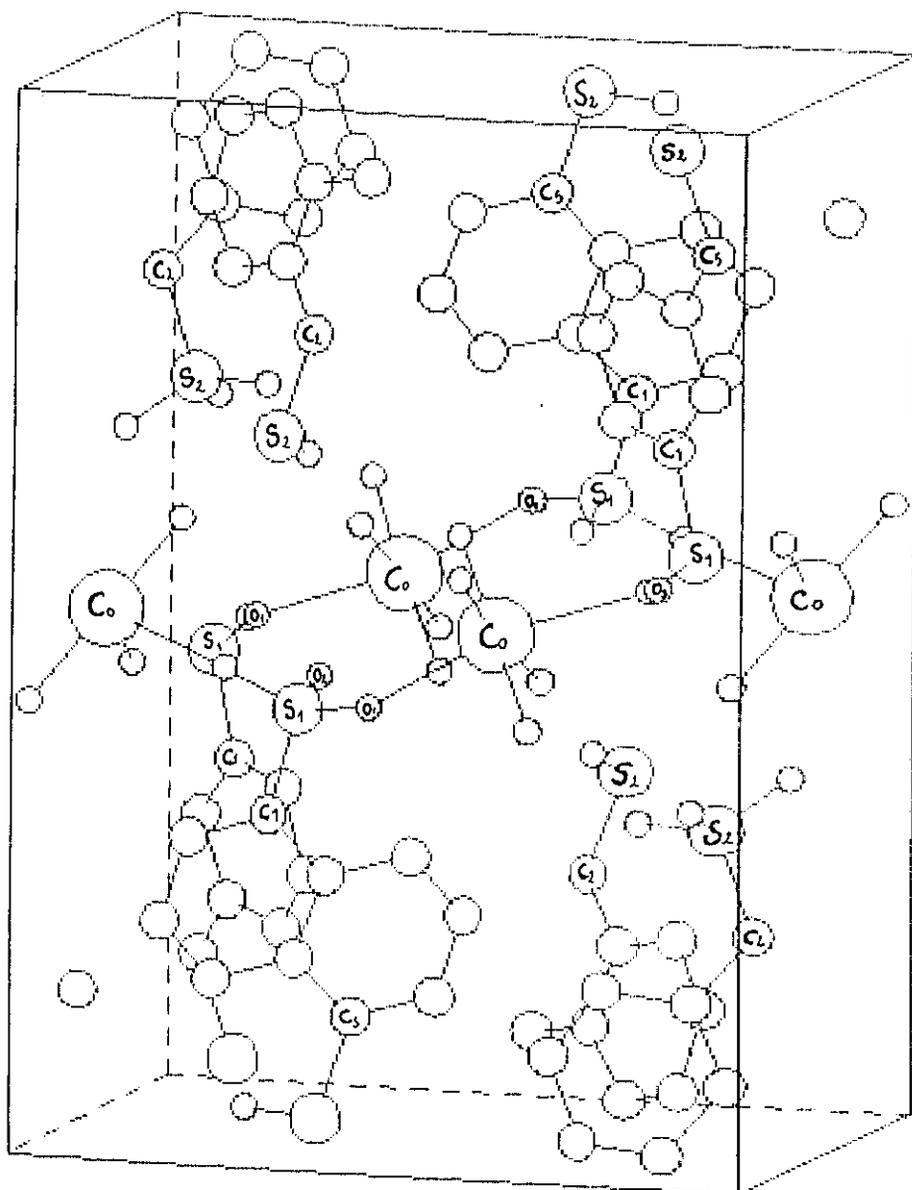
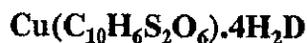


TABLA V.16
Datos cristalográficos, experimentales, de resolución y
estructura del Cu (C₁₀H₆S₂O₆).4H₂O

DATOS CRISTALOGRAFICOS	
* Peso molecular	421.881
* Hábito cristalino	Prismas transparentes azules
* Simetría	Ortorrombico
* Grupo espacial	P _{cab}
* Determinación celdilla Unidad	Mínimos cuadrados
* Dimensiones celdilla Unidad	a=9.879(1)Å; b=12.947(1)Å, c=22.549(2)Å α = β = γ = 90,0°
* Empaquetamiento	
- Volumen	2884.1 (5) Å ³
- Z	4
- Densidad	1.943 g.cm ⁻³
- F (0 0 0)	1.720
DATOS EXPERIMENTALES	
* Técnica	Difractómetro Nonius CAD ⁻⁴
* Radiación	MoKα
* N° de reflexiones independientes	4741
* N° de reflexiones observadas	2633
* Rango de hkl	013 018 032
* Valor de Rint	0.005
* Corrección de absorción	0.756 1.148
RESOLUCION Y REFINAMIENTO	
* Modo de resolución	Métodos directos
* Modo de refinamiento	Mínimos cuadrados
* Parámetros	
- Número de variables	250
- Grados de libertad	2383
- Relación de libertad	10.5
* Átomos de hidrógeno	Síntesis de diferencias
* Desviación final/error	0.01
* Esquema -ω	Empírico (ω Δ ²) _{us} (F ₀) _o < Senθ/λ >
* R y Rω final	0.034, 0.030
* Computadora y programas	Dirdif, Pesos, Difabs, Parst.

TABLA V.17

Coordenadas y parametros térmicos de los átomos no hidrógeno en la sal



ATOMO	X/a	Y/b	Z/c	U _{eq}
Cu ₁	1.2402(1)	.1204(1)	-.0016(1)	174(1)
S ₁	.7505(1)	.1314(1)	.622(1)	151(1)
S ₂	.8586(1)	.1321(1)	.3598(1)	174(1)
O ₁	.6708(2)	.2069(1)	.0296(1)	195(4)
O ₂	.8948(1)	.1393(1)	.0488(1)	231(4)
O ₃	.6988(2)	.0271(1)	.0542(1)	231(4)
O ₄	.9079(2)	.2382(1)	.3581(1)	271(5)
O ₅	.7206(2)	.1273(1)	.3819(1)	259(4)
O ₆	.9497(2)	.0647(1)	.3920(1)	248(5)
O ₇	1.0691(2)	.1336(1)	-.0471(1)	191(4)
O ₈	1.4008(2)	.1148(1)	.0479(1)	292(5)
O ₉	1.3495(2)	.1895(1)	-.611(1)	290(6)
O ₁₀	1.1401(2)	.0480(1)	.0596(1)	246(5)
C ₁	.7313(2)	.1640(2)	.1368(1)	201(6)
C ₂	.6556(3)	.2485(2)	.1504(1)	258(8)
C ₃	.6439(3)	.2823(2)	.2097(1)	346(6)
C ₄	.7099(3)	.2326(2)	.2535(1)	235(5)
C ₅	.8566(2)	.0871(2)	.2860(1)	174(7)
C ₆	.9278(3)	-.0019(2)	.2742(1)	247(7)
C ₇	.9323(3)	-.0379(2)	.2157(1)	247(7)
C ₈	.8708(3)	.0136(2)	.1714(1)	229(6)
C ₉	.7974(2)	.1047(1)	.1828(1)	171(5)
C ₁₀	.7859(2)	.1423(1)-	.2413(1)	148(5)

TABLA V.18
Valores de las distancias interatómicas en el
 $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)\cdot 4\text{H}_{10}$

Enlace	Valor (Å)	Enlace	Valor (Å)
CU1-O7	1.985(2)	Cu1-O8	1.942(2)
CU1-O9	1.940(2)	Cu1-O10	1.939(2)
S1-O1	1.455(2)	S1-O2	1.460(2)
S1-O3	1.456(2)	S1-C1	1.746(2)
S2-O4	1.459(2)	S2-O5	1.453(2)
S2-O6	1.448(2)	S2-C5	1.763(2)
C1-C2	1.361(3)	C1-C9	1.455(3)
C2-C3	1.411(4)	C3-C4	1.348(4)
C4-C10	1.417(3)	C5-C6	1.375(3)
C5-C10	1.419(3)	C6-C7	1.402(3)
C7-C8	1.346(3)	C8-C9	1.408(3)
C9-C10	1.412(3)	Cu1-O3	2.325(2)
CU1-O1	2.443(2)		

TABLA V.19

Distancias Co-O y angulos de enlace en el poliedro de coordinación

Enlace	Distancia (Å)	Angulo Enlace	Distancia (Å)
Cu1-O7	1.985(2)	O8-Cu1-O9	87.7(1)
Cu1-O8	1.942(2)	O7-Cu1-O9	94.4(1)
Cu1-O10	1.939(2)	O8-Cu1-10	89.4(1)
Cu1-O9	1.940(2)	O7-Cu1-O3	91.3(1)
Cu1-O1	2.443(2)	O7-Cu1-O10	88.6(1)
Cu1-O3	2.325(2)	O7-Cu1-O1	80.2(2)

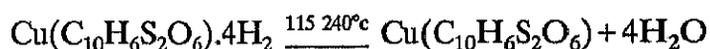
3.4 Comportamiento térmico

La descomposición térmica de esta sal se ha llevado a efecto mediante experiencias realizadas en atmósferas de nitrógeno y de aire estático. El intervalo de temperaturas motivo de estudio se ha situado entre 20 y 1000°C. La velocidad de calentamiento en ambos casos ha sido de 10°C por minuto. Las técnicas utilizadas han sido análisis termogravimétrico, térmicodiferencial y calorimetría diferencial de barrido.

a) Tratamiento en atmósfera de nitrógeno.

Las gráficas de la figura V.18 muestra un tratamiento térmico del compuesto en las condiciones anteriormente indicada. El termograma pone de manifiesto, en primer lugar, estabilidad de la sal hidratada hasta una temperatura de 115°C a partir de la cual comienza una pérdida de peso que tiene lugar en una sola fase y finaliza a 240°C.

El porcentaje de pérdida en peso correspondiente a este escalón en el termograma es del 17,2%, muy semejante al calculado por la eliminación de las cuatro moléculas de agua que posee el compuesto (17.0%).



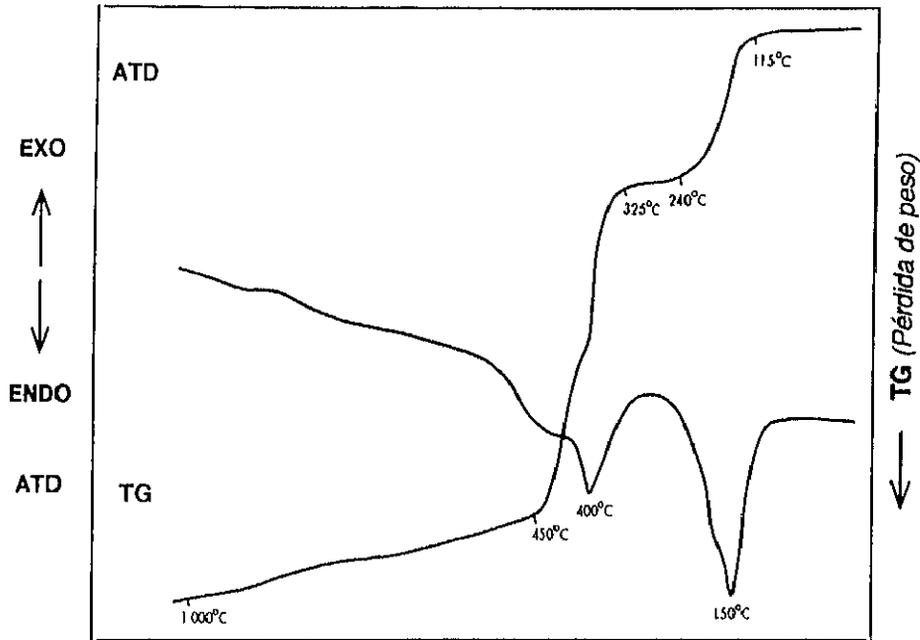
La sal anhidra resultante es estable hasta los 325°C, temperatura a partir de la cual se produce una intensa pérdida de peso originada por la destrucción del grupo orgánico y registrada en el T.G por una fuerte variación en la pendiente de la curva. Este proceso finaliza a los 450°C instante en que comienza un cambio en el sentido de la pendiente y se inicia una estabilización que finaliza a los 1000°C.

Los productos del residuo obtenido a esta temperatura se han identificado por difracción de rayos X como cobre metálico [A.S.T.M.(4-0836)]. La variación experimental de peso correspondiente a esta temperatura es del 78.3%. La calculada en el caso de una transformación total del compuesto en Cu metálico es del 84.9% lo que nos lleva a la consideración de que en el residuo existe, junto con el cobre metálico carbono amorfo si bien no ha podido ser detectado por difracción de rayos X.

La gráfica del A.T.D. confirma lo descrito sobre el proceso de deshidratación y muestra a los 150°C un mínimo debido al efecto endotérmico atribuible a la pérdida de las cuatro moléculas de agua del hidrato. A la temperatura de 400°C existe un segundo efecto endotérmico que se corresponde con la descomposición del grupo orgánico.

FIGURA V.18

T.G. y A.T.D. de la descomposición térmica de la sal $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de N_2



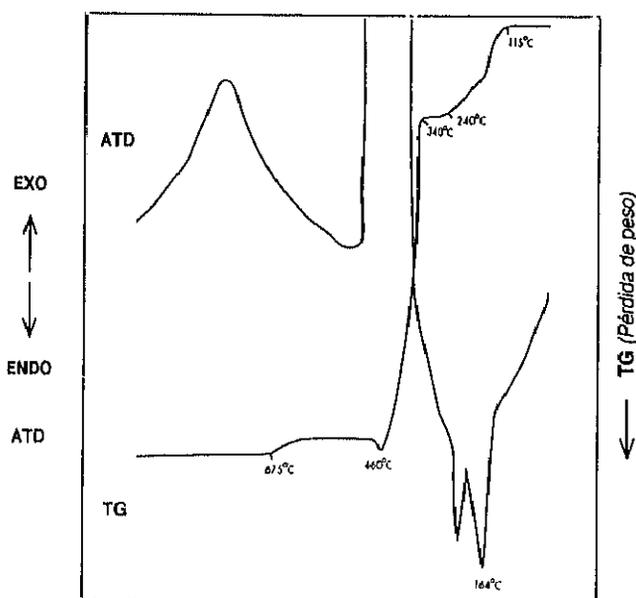
b) Atmósfera estática del aire.

Si la descomposición se realiza en atmósfera de aire, figura V.19 la deshidratación se efectúa en el mismo intervalo de temperaturas que en el caso de atmósfera inerte, si bien en la gráfica del T.G. correspondiente a la experiencia se observa una ligera variación en la pendiente, indicio de que el proceso pudiera tener lugar en dos fases. La pérdida total en el intervalo de temperatura considerado (115-240°C es del 17,2% experimental respecto de un 17,0% calculado.

En la gráfica correspondiente al A.T.D. se registra un efecto endotérmico a estas temperaturas con un desdoblamiento en 164°C. lo cual viene a apuntar más decididamente sobre el hecho de que la deshidratación debe

tener lugar en dos fases, fenómeno que no ha podido ser corroborado debido a la dificultad de aislar los productos de la deshidratación. Con posterioridad a la pérdida de las cuatro moléculas de agua la sal anhidra es estable durante un intervalo de 100°C. Entre los 350 y 460°C tiene lugar la combustión del grupo orgánico y como consecuencia de ella la mayor pérdida de peso en el proceso de demolición térmica de la sal, un 76,90% respecto del peso de muestra inicial (en la gráfica del A.T.D. este efecto viene reflejado por un proceso exotérmico de muy acusado) con posterioridad a la combustión y a la temperatura de 460°C los productos resultantes se han identificado por difracción de rayos X como una mezcla de Cu_2O , CuO y SO_4Cu A.S.T.M. (5-0661 y 15-775), la aparición de Cu_2O en el residuo, puede ser achacada a la existencia de una atmósfera reductora creada por los gases de combustión. El porcentaje en peso correspondiente del residuo existente inmediatamente después de finalizar el proceso de combustión es del 23.10% frente a un 22,65% calculado. Finalmente a 675°C el sulfato de cobre se descompone y el Cu_2O pasa a CuO identificándose en el producto final este último compuesto (A.S.T.M. 5-0661).

FIGURA V.19
T.G. y A.T.D. de la descomposición térmica
del $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de aire



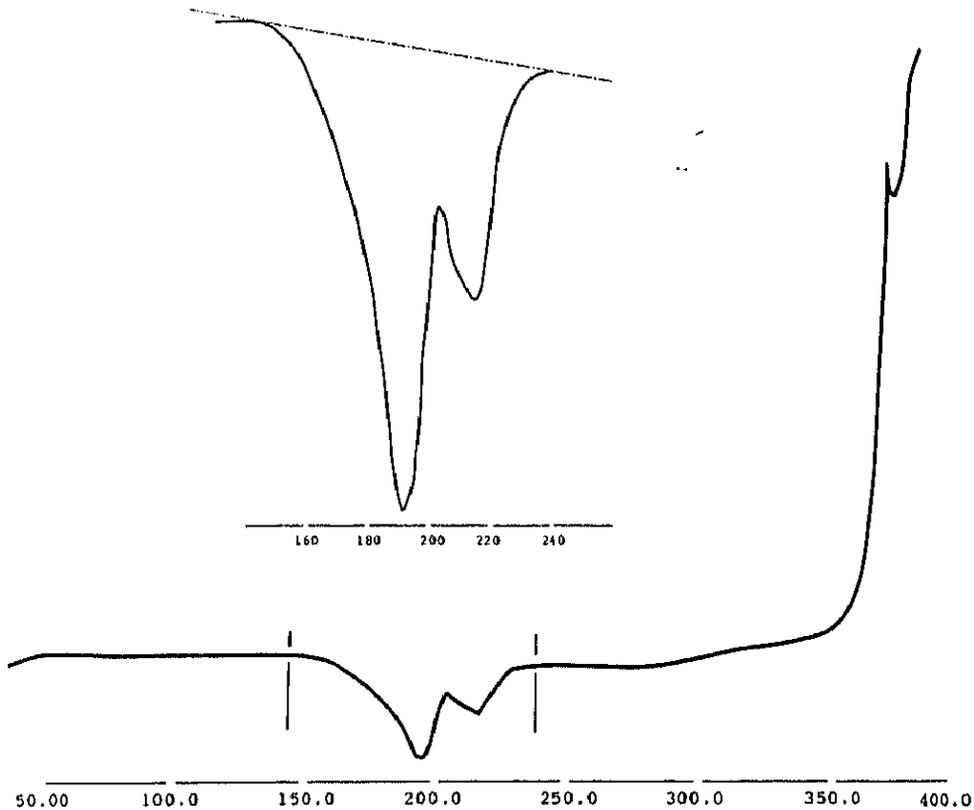
c) Calorimetría diferencial de barrido

Se ha estudiado el proceso de deshidratación de la sal mediante la técnica de D.S.C. La experiencia se realizó entre la temperatura ambiente y 400°C a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto y en atmósfera estática de aire.

La figura V.20 muestra la gráfica de este proceso que se realiza en dos etapas no separables al realizar la integración para el cálculo de la variación entálpica y cuyo valor en el proceso total es de 182,36 KJ/mol del compuesto correspondiendo 10,90 Kcal/mol de agua desprendida.

FIGURA V.20

D.S.C. del proceso de deshidratación de la sal $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$



3.5. Medidas magnéticas

El intervalo de temperaturas estudiado en este caso ha sido el comprendido entre 289 y 75 K.

En las figuras V.21 y V.22 se representa la susceptibilidad magnética molar y su inversa frente a la temperatura. Previamente se ha efectuado las correcciones pertinentes teniendo en cuenta el diamagnetismo iónico de los diferentes elementos que constituyen el compuesto.

La susceptibilidad sigue un comportamiento de Curie-Weiss en el rango de temperaturas estudiado.

El ajuste de la recta experimental encontrada al representar los valores de $1/X$ frente a T es:

$$\frac{1}{X} = 8.330 + 1.881 \times T$$

con un coeficiente de correlación $r = 0,99$.

El valor encontrado para la constante de Curie es $C = 0,531$ e.m.v. $K \text{ mol}^{-1}$ y la constante de Weiss es $\theta = -4,426$ K.

El momento magnético encontrado es 2.06 M.B., valor bastante coincidente con los citados en la bibliografía para el ión Cu (II), corroborando los resultados obtenidos a partir de la estructura cristalina.

FIGURA V.21

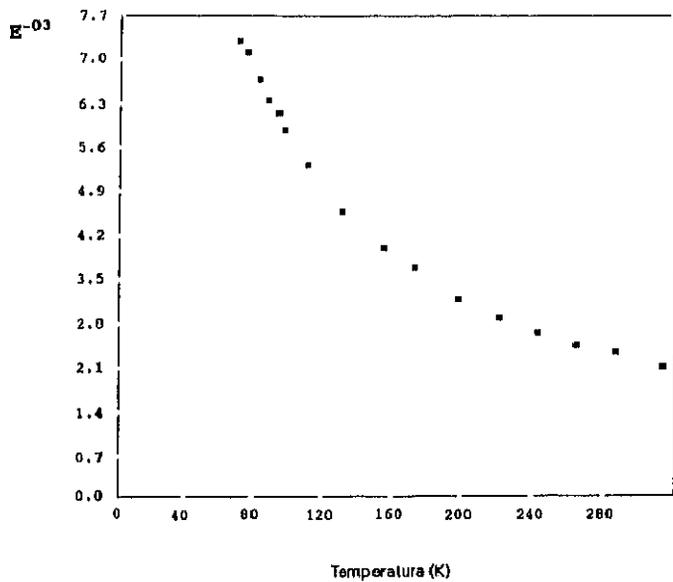
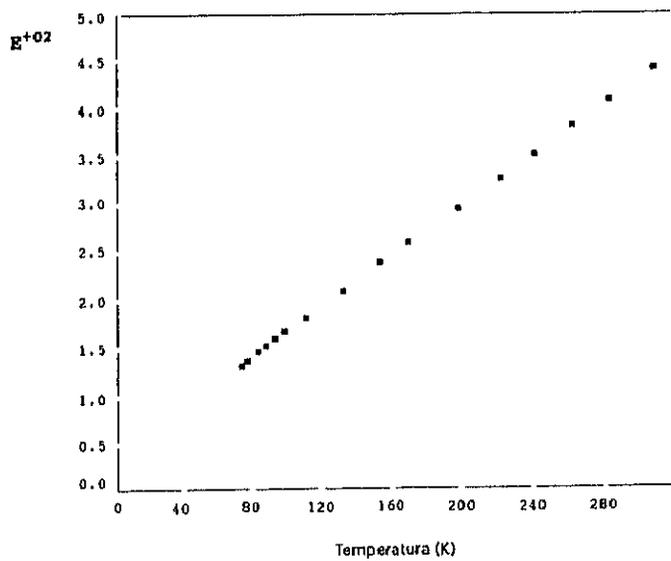


FIGURA V.22



3.6. Espectroscopía infrarroja

En la figura V.23 se encuentra representado el aspecto infrarrojo de esta sal entre las frecuencias de 4000 a 200 cm^{-1}

Las asignaciones efectuadas a las bandas del espectro se recogen en la Tabla V.20.

En líneas generales el espectro de esta sal es bastante semejante a los de las sales Co(II) y Ni(II) del mismo ácido si bien en este caso existe en las bandas asignadas a la tensión asimétrica del compuesto un desdoblamiento a la frecuencia de 1217 cm^{-1} debido muy probablemente a una reducción de la simetría de los grupos SO_3 , pues las distancias S-O en estos grupos son lo suficientemente diferentes como para haber destruído la simetría original C_3V (1,455, 1.456, 1.460, para el grupo unido al carbono en posición "1" y 1.459, 1.448, 1.453 para el grupo unido al carbono en posición "5").

La banda correspondiente a la tensión simétrica aparece a 1036 cm^{-1} y las de flexión simétrica y asimétrica en las frecuencias de 538 y 570 cm^{-1} respectivamente.

Las bandas de tensión S-C se encuentran en las frecuencias de 769 y 792 cm^{-1} .

Las frecuencias de 1500 cm^{-1} están situadas las vibraciones del sistema de dobles enlaces (C=C) conjugados.

Las deformaciones del H-O-H en el agua aparecen a 1669 cm^{-1} y por último las de tensión O-H a 3350 cm^{-1} .

TABLA V.20
Asignación de frecuencias en el espectro infrarrojo de
la sal de $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

FRECUENCIAS cm^{-1}	INTENSIDAD	ASIGNACION
466	Débil	Torsión SO_3
538	media	Deformación simétrica SO_3
570	media	Deformación asimétrica SO_3
583		
610	Fuerte	Bandas sustitución en el anillo
662	fuerte	
869	media	
769	media	Tensiones S-C
792	fuerte	
1036	fuerte	Tensión simétrica SO_3
1162	fuerte	Tensión asimétrica SO_3
1181	media	
1201	media	
1217	media	
1237	fuerte	
1338	débil	Deformaciones H-C
1560	media	Tensiones del sistema de dobles enlaces
1646	fuerte	deformaciones de O-H
3350	fuerte	Tensiones OH

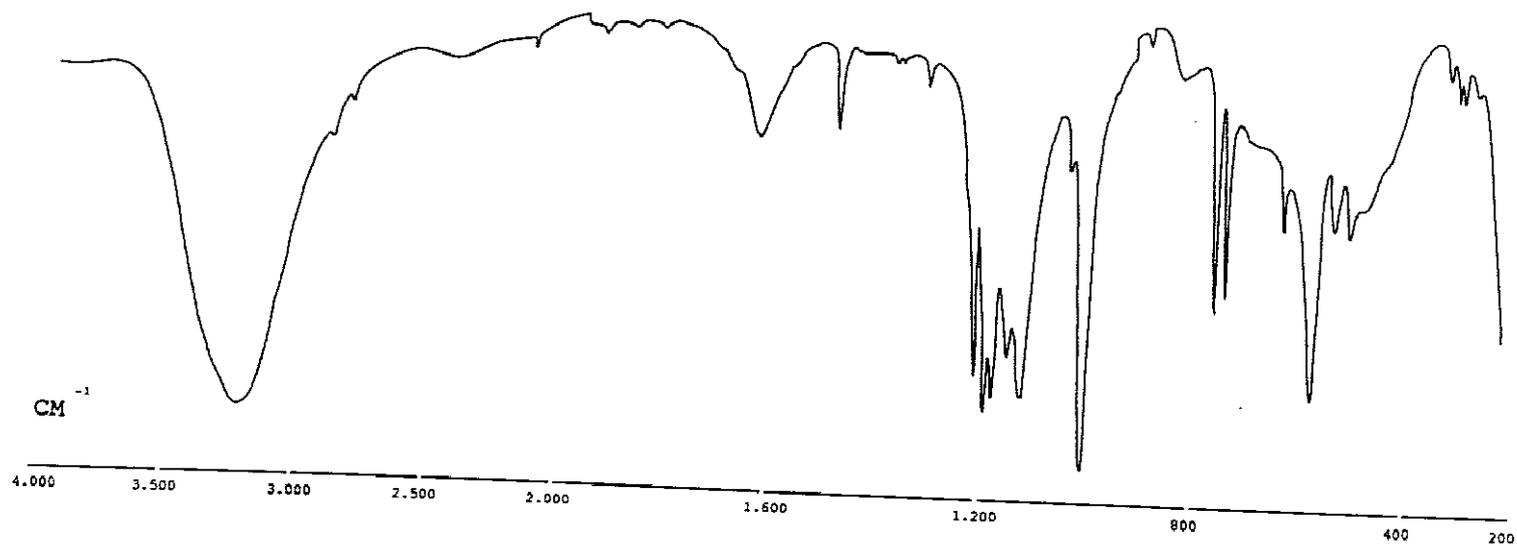


FIGURA V.23
Espectro infrarrojo del $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

VI. PROCESOS DE HIDROLISIS: PREPARACION DE HIDROXISALES DE Co (II) Y DE Cu (II) DE LOS ACIDOS 1,5-NAFTALENDISULFONICO Y β -NAFTALENDISULFONICO.

VI. PROCESOS DE HIDROLISIS: PREPARACION DE HIDROXISALES DE Co (II) Y DE Cu (II) DE LOS ACIDOS 1,5-NAFTELENDISULFONICO Y β -NAFTELENDISULFONICO

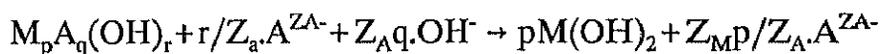
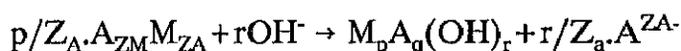
1. Preparación de Hidroxisales: Hidrolisis heterogenea y homogenea.

Si se tiene en cuenta que las sales básicas son productos intermedios entre las sales neutras y los hidróxidos, se pueden prever dos caminos que conduzcan a la preparación de estos compuestos. El primero, si se parte de la sal neutra y, sin llegar al hidróxido, precipitar la sal básica; el segundo es el inverso del anterior, el hidróxido se neutraliza parcialmente y, antes de que se forme la sal neutra, se logra obtener la hidroxisal.

Los procesos más frecuentemente empleados en el laboratorio para la preparación de hidroxisales se estudian a continuación.

1.1. Proceso directo o hidrólisis directa

La sal neutra reacciona con un agente hidrolizante para dar la hidroxisal correspondiente, y si la hidrólisis prosigue, se obtiene el hidróxido. Todo ello queda representado por las reacciones:



en donde Z_A y Z_M son las valencias del anión y del catión respectivamente.

La sal neutra de partida puede estar completamente disuelta; parcialmente precipitada en su propia solución saturada, cuando es poco soluble; o por último en suspensión si es insoluble.

Se usan como agentes hidrolizantes bases fuertes o débiles en solución.

Las bases fuertes, como ocurre con los hidróxidos alcalinos, dan lugar a reacciones de precipitación muy rápidas; las débiles, hidróxido amónico, carbonatos alcalinos, etc..., son agentes más lentos.

En ocasiones también se emplea como agente hidrolizante el hidróxido del mismo catión de la sal neutra.

En todos los anteriores casos referidos se trata evidentemente de precipitaciones heterogéneas.

Existen además otros compuestos, entre los que se encuentra la urea, que son auténticos agentes hidrolizantes potenciales, con los cuales, en determinadas condiciones, es posible obtener hidroxisales por precipitación homogénea.

En la formación de un precipitado intervienen varios factores. Dos de ellos, en cierto aspecto muy significativos son: la nucleación y el crecimiento cristalino. El número y tamaño de las partículas viene determinado por el número de núcleos formados en el momento

Existen además otros compuestos, entre los que se encuentra la urea, que son auténticos agentes hidrolizantes potenciales, con los cuales, en determinadas condiciones, es posible obtener hidroxisales por precipitación homogénea.

En la formación de un precipitado intervienen varios factores. Dos de ellos, en cierto aspecto muy significativos, son: la nucleación y el crecimiento cristalino. El número y tamaño de las partículas viene determinado por el número de núcleos formados en el momento de la precipitación. Lo que a su vez, está notablemente influenciado por el grado de saturación existente en el momento de su aparición.

El grado de saturación queda definido por el cociente:

$$\frac{Q-S}{S}$$

donde S es la concentración de saturación y Q la concentración de sobresaturación resultante cuando se mezclan las soluciones de los productos reaccionantes.

La influencia del grado de saturación sobre la velocidad de precipitación fué enunciada por Von Weirmann, y puede expresarse por la ecuación

$$v. \text{ de precipitación} = K \frac{Q-S}{S}$$

esto significa que el número de núcleos formados es directamente proporcional al grado de saturación que se alcanza en el momento de la nucleación.

En los casos antes mencionados de hidrólisis directa, en los cuales se obtienen sales básicas por precipitación heterogénea, especialmente cuando la concentración de la sal neutra es relativamente alta, y se emplean hidróxidos alcalinos como agentes hidrolizantes, tienen lugar precipitaciones muy rápidas y, como consecuencia, las partículas son pequeñas, casi coloidales, fácilmente contaminables, y de muy bajo grado de cristalinidad. Por ello es preciso someter a los precipitados a envejecimientos largos y cuidadosos, en presencia de sus aguas madres.

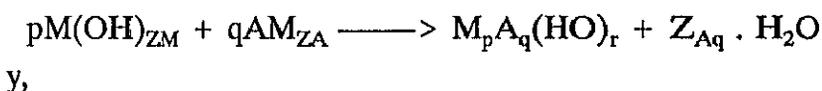
En este sentido, los resultados mejoran si las hidroxisales se obtienen por precipitación homogénea. En este caso, el agente hidrolizante no se agrega directamente sobre la solución de sal neutra. Lo que se añade a esta disolución es un compuesto, que una vez disuelto, genera lentamente el agente hidrolizante por una reacción química homogénea en toda la solución, a una velocidad comparable a la velocidad de crecimiento del cristal. Así, el grado de sobresaturación no alcanza un valor tan alto como

existiría al mezclar directamente las dos soluciones reaccionantes.

Más adelante será explicado el modelo correspondiente a la hidrólisis de una sal neutra con urea en solución homogénea. Una de las hidroxisales estudiadas en esta Memoria ha sido preparada de éste modo. con ello se ha conseguido crecer cristales de calidad y tamaño suficientes para determinar su estructura por cristal único mediante difracción de rayos X.

1.2. Proceso inverso o hidrólisis inversa.

Está basado en las reacciones:



El hidróxido constituye el punto de partida, el cual es neutralizado parcialmente por el ácido apropiado. Es evidente que la reacción transcurre en sentido contrario a la hidrólisis directa, por lo que nos hemos permitido denominarlo proceso inverso o hidrólisis inversa.

No existen referencias bibliográficas de que se haya empleado anteriormente en la preparación de hidroxisales. No obstante hemos encontrado que es muy conveniente en la preparación de ciertas hidroxisales simples, y ofrece la ventaja de que no introduce cationes extraños a la solución. También consideramos que puede ser muy útil en la preparación de hidroxisales mixtas, que tan utilizadas son en la actualidad como precursores de óxidos mixtos.

1.3. Estudio sistemático con modelos teóricos

Estos procesos de obtención de hidroxisales se pueden estudiar de una manera sistemática mediante modelos teóricos deducidos en función de las condiciones en que se lleva a cabo la precipitación:

- a) Método de las soluciones equinormales (26)
- b) Método de las soluciones de distinta normalidad (27)
- c) Método del volumen fijo (28)

El último consiste en realizar la hidrólisis de las soluciones de la sal neutra de manera que, la suma de los volúmenes de la solución de la sal neutra y del agente hidrolizante añadido, sea constante e igual a un volumen prefijado; con ello se consigue que, en todas las experiencias de una misma serie, la concentración de la sal neutra sean constante y conocida, y la del agente hidrolizante será también conocida en cualquier momento.

De esta forma, los distintos puntos de una misma serie van a diferenciarse únicamente en el grado de hidrólisis, que llamaremos α , y que se define como la relación entre los equivalentes de agente hidrolizante añadido y el número total de equivalentes de sal neutra.

La ventaja de utilizar el método del volumen fijo, es que los valores de las concentraciones de anión y de catión en las aguas madres después de alcanzarse el equilibrio, están relacionándose con la estequiometría de la hidroxisal que precipita, con el pH y con el grado de hidrólisis mediante una ecuación de primer grado, lo que facilita su estudio.

Tanto al utilizar este método, como en los a) y b), se puede predecir la estequiometría del sólido que precipita con los datos aportados por las aguas madres, ya que las condiciones iniciales son conocidas. De todas

formas el modelo c) será el único empleado en esta Memoria.

1.4. Hidrólisis de sales solubles con un agente hidrolizante soluble.

Para su estudio imaginemos una serie de n experiencias, y que en todas ellas se lleve a cabo la precipitación en las siguientes condiciones:

- * Los volúmenes de las soluciones de la sal neutra y del agente hidrolizante sean los mismos para cada una, cuya suma ha de ser igual a V_0 , previamente fijado.
- * n_0 (normalidad) es la concentración de la sal neutra referida al volumen V_0 .
- * La cantidad (equivalentes) de agente hidrolizante añadido en cada punto ha de ser tal que el grado de hidrólisis α aumente progresivamente

$$\alpha = \frac{\text{Ep. de OH}^-}{n_0}$$

- * Se supone también que no se forman complejos ni entre el catión y el anión, ni entre el catión y los OH^-

En estas condiciones los equivalentes de OH^- , $n_0\alpha$, aportados por el agente hidrolizante, actúan de dos formas:

- * $n_0\alpha_1$ precipitan la hidroxisal
- * $n_0\alpha_2$ modifican el pH de la solución

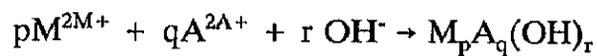
Si definimos γ como $\gamma = \alpha_1/\alpha$, entonces:

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

El valor de γ está relacionando con el pH por la expresión

$$\gamma = 1/\alpha[\alpha - 1/n_0(10^{\Delta\text{pH}} - 1)10^{-14+\text{pH inicial}}]$$

Mientras precipita la hidroxisal, de acuerdo con la reacción



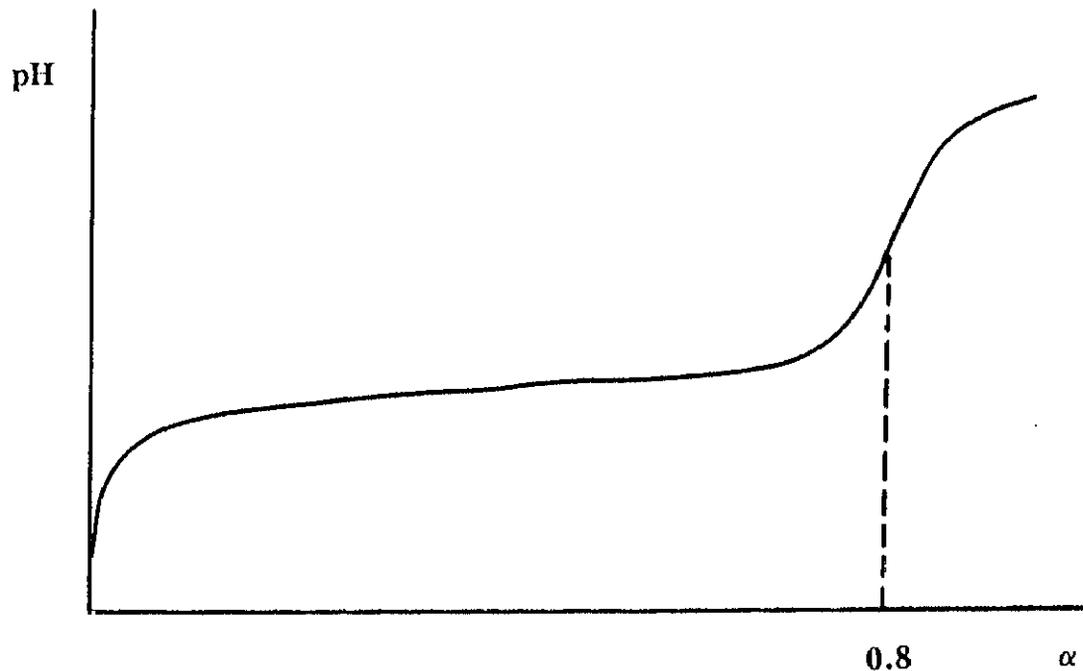
se deduce que, cuando se añaden $n_0\alpha$ eq. de OH^- , las concentraciones de catión y de anión, C_M y C_A , remanentes en las aguas madres, vienen dadas por las expresiones

$$C_M = \frac{(1 - Z_M \cdot p/r \cdot \alpha \gamma) n_0}{Z_M} \quad [1] \quad \text{y} \quad C_A = \frac{(1 - Z_A \cdot q/r \cdot \alpha \gamma) n_0}{Z_A} \quad [2]$$

La primera porción de OH^- se invierte en elevar el pH hasta que se inicia la precipitación de la hidroxisal, y mientras ésta precipita, el pH prácticamente no varía, lo que supone que el término $n_0\alpha_{1,0}$, lo que es lo mismo, γ se pueda igualar a 1 sin cometer error apreciable.

La gráfica VI.1 representa la variación de pH frente a α y la VI.2, la variación de C_M y de C_A , también frente a α .

FIGURA VI.1
Variación del pH frente a α



En la primera se observa un tramo recto, prácticamente horizontal, que con cierta aproximación, indica el intervalo de los valores de α en el cual precipita la hidroxisal como fase pura. Conocido el valor de α al final del tramo, se puede calcular la estequiometría de la hidroxisal.

La función $C_M = f(\alpha)$ es una recta que representa la disminución del catión en la disolución a medida que aumenta α , y corta al eje de abscisas en α_L , cuando C_M se hace teóricamente cero. El valor experimental tiende a cero porque a partir de ese punto, aumenta el pH, y se alcanza el producto de solubilidad del hidróxido.

Por ello, para valores de α superiores a α_L , los valores de C_M se aproximan asintóticamente al eje de abscisas.

Para que se pueda cumplir que:

$$C_M = \frac{(1 - Z_M \cdot \frac{p}{r \cdot \alpha}) n_o}{Z_M} = 0$$

es preciso que $1 - Z_M \cdot p / r \cdot \alpha = 0$, o sea $\alpha_L = r / Z_M \cdot p$.

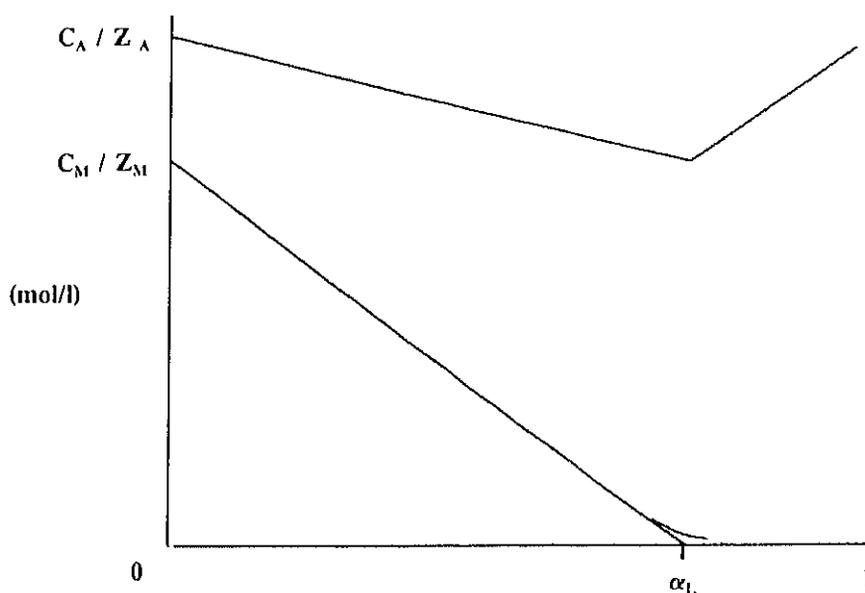
α_L representa el valor límite de α hasta el cual la hidroxisal precipita como único producto. A partir de ese valor precipita mezclada con otra hidroxisal más básica o con el hidróxido en los cuales se transforma.

La función $C_A = f(\alpha)$ es también una recta desde $\alpha = 0$ hasta $\alpha = \alpha_L$, en el cual C_A alcanza en valor mínimo. Después, cuando α se hace mayor que α_L , C_A aumenta siguiendo otra recta, válida exclusivamente para valores de α comprendidos entre $\alpha = \alpha_L$ y $\alpha = 1$, cuya expresión es ahora

$$C_A = n_o / Z_A [1 + \alpha - (1 + Z_A \cdot q / r) \alpha_L]$$

en este tramo se verifica la conversión de la hidroxisal en hidróxido.

FIGURA IV.2
Variación de C_M y C_A frente α



1.5. Hidrólisis de una sal poco soluble parcialmente precipitada.

La concentración inicial de la sal es un factor determinante en el tipo de precipitado que se forma durante el proceso de hidrólisis. Si la solución es diluída precipita directamente el hidróxido. Esto ocurre con cierta frecuencia cuando la concentración de saturación de la sal es relativamente pequeña.

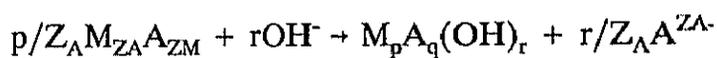
El problema se resuelve generalmente con facilidad. Se prepara una serie de n experiencias, con un volumen V_0 de solución saturada, normalidad n_1 . A cada una se añade una cantidad determinada de sal neutra que formará precipitado. Si la cantidad añadida fuera capaz de disolverse en el volumen V_0 de agua pura se alcanzaría una normalidad de n_2 .

La normalidad total de la sal n_0 , supuesta completamente disuelta vardría

$$n_0 = n_1 + n_2$$

α es ahora el cociente de los equivalentes aportados por el agente hidrolizante, divididos por la concentración total n_0 .

En los primeros puntos de la serie, desde $\alpha=0$ hasta $\alpha=\alpha_D$, la sal precipitada se transforma en hidroxisal



manteniéndose la solución saturada. Para α_D , ver punto D de la figura VI.3, la solución sigue saturada, pero ha desaparecido la porción precipitada.

En este tramo se cumplen también la ecuaciones [1] y [2] de las sales solubles, significando ahora C_M y C_A respectivamente las concentraciones totales de catión y de anión supuesta disuelta completamente la sal remanente.

Al restar la ecuación [1] de la [2] resulta

$$Z_A C_A = Z_M C_M + \alpha n_0 \quad [3]$$

para que se cumpla la electroneutralidad de la solución se ha de cumplir



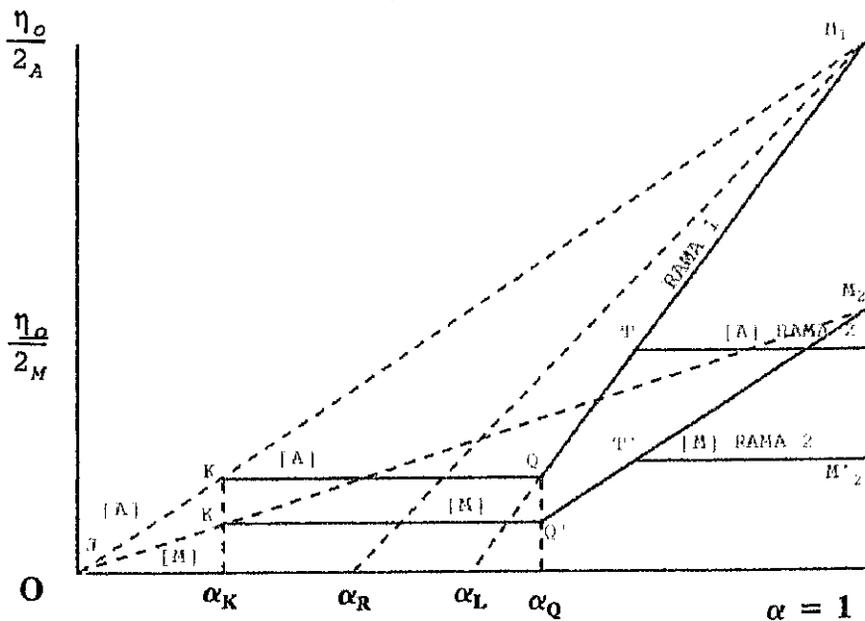
si se tiene en cuenta el pH a que precipitan las hidroxisales de metales divalentes, las concentraciones de OH^- y H^+ se pueden despreciar.

Por otra parte, se cumple el producto de solubilidad de la sal, luego:

$$C_M^{Z_A} \cdot C_A^{Z_M} = P \quad [4]$$

FIGURA VI.3

Variación de C_M y C_A frente a α en la hidrólisis inversa



De las ecuaciones [3] y [4] se deduce que

$$C_M^{Z_A} \cdot (C_M + \alpha n_0)^{Z_M} = P$$

y,

$$(C_A - \alpha n_0)^{Z_A} \cdot C_A^{Z_M} = P$$

de esta manera se pueden calcular los valores de C_M y C_A en este tramo, conociendo el producto de solubilidad y las condiciones iniciales.

A partir del punto $\alpha = \alpha_D$, la hidrólisis sigue el mismo comportamiento que en el caso de las sales solubles.

A continuación cabría estudiar la hidrólisis de las sales insolubles, pero se omite por no haber sido utilizada en esta Memoria. No obstante está descrita en la referencia (59).

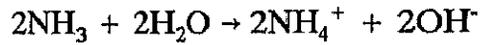
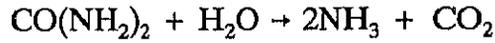
1.6. Hidrólisis de sales neutras con urea. Precipitación homogénea.

Esta precipitación es también del tipo de hidrólisis directa.

En principio las experiencias se plantean de forma análoga a los casos anteriores: Se toman volúmenes V_0 , de soluciones de sal neutra de normalidad n_0 .

Ahora cambian las cosas. Cantidades determinadas de urea se añaden a las soluciones de sal neutra, en las que se disuelve sin alterar dichas soluciones.

El grado de hidrólisis α , viene definido en este caso como la relación de los equivalentes de OH^- totales que en cada experiencia puede generar la urea con n_0 , una vez terminada la reacción de descomposición, que tiene lugar cuando se calienta la solución:



Para calcular el α real de una experiencia es preciso tener en cuenta que se forma CO_2 , y que para eliminarlo se pasa corriente de N_2 , con lo que se arrastra el amoníaco. Por tanto, los equivalentes totales de la urea $n_o\alpha$, quedan distribuido en la siguiente suma:

$$n_o\alpha = n_o\alpha_1 + n_o\alpha_2 + n_o\alpha_3 \quad \text{en la que}$$

$n_o\alpha_1$ son los equivalentes de OH^- causantes de la precipitación

$n_o\alpha_2$ son los equivalentes que modifican el pH

$n_o\alpha_3$ son los equivalentes perdidos por eliminación del NH_3

También aquí $n_o\alpha_2$ es despreciable. No así $n_o\alpha_3$, que supone una pérdida importante, y depende de la temperatura de la experiencia, de la velocidad de arrastre del N_2 , de las propiedades químicas y concentración de la sal etc., por lo que, en principio no se puede conocer.

Por otra parte, alcanzado el equilibrio, las concentraciones C_M y C_A del catión y del anión en las aguas madres cumplen las ecuaciones

$$C_M = \frac{(1 - Z_M \cdot \frac{p}{r, \alpha_1}) n_o}{Z_M}$$

y

$$C_A = \frac{(1 - Z_A \cdot \frac{p}{r \cdot \alpha_1}) n_o}{Z_A}$$

en donde α_1 es el α de precipitación. De ellas se deduce que

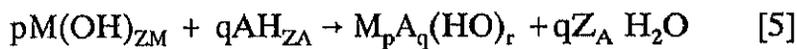
$$C_A - C_M = n_o \alpha_1$$

por consiguiente, si se analizan las aguas madres, una vez terminada la experiencia, tenemos datos precisos para calcular α_1 , y, seguidamente, α_3 , y la estequiometría de la hidroxisal precipitada.

En consecuencia, una vez más se pone de manifiesto que con los datos aportados por las aguas madres, se llega a conocer el proceso de hidrólisis con bastante rigor.

1.7. Proceso inverso ó hidrólisis inversa.

Está basado, como se indicó anteriormente, en la reacción



En todas las experiencias de una misma serie, se toma un volumen V_o , de agua destilada, donde se suspende la misma cantidad de hidróxido, y ha de ser tal, que si se supone disuelta, diera una normalidad n_o .

El grado de hidrólisis α se define en esta ocasión como el cociente de los equivalentes de ácido añadidos en cada punto, divididos por los equivalentes iniciales de hidróxido n_o

$$\alpha = \frac{\text{eq. de } H^+}{n_o}$$

Los equivalentes del ácido $n_o\alpha$ se invierten en los siguientes pasos y reacciones del proceso (ver figura VI.3)

1º. Se inicia la neutralización del hidróxido según la reacción



si el valor de n_o es suficientemente alto, la concentración resultante de sal neutra permite que precipite pronto la hidroxisal. Este primer paso está representado en la gráfica por el tramo OK, sobre la recta OM_1 (concentraciones del anión) y OK' (concentraciones del catión). Si no se formara hidroxisal, sino que la conversión de hidróxido en sal neutra fuera continua, todos los puntos desde $\alpha=0$ hasta $\alpha=1$ estarían sobre las líneas OM_1 y OM_1' respectivamente.

2º. En $\alpha=\alpha_K$ se alcanza el producto de solubilidad de la hidroxisal, y tiene lugar la transformación del hidróxido en hidroxisal según la reacción [5] Este segundo paso está representado por el tramo KQ para C_A , y $K'Q'$ para C_M . En él, coexisten el hidróxido y la hidroxisal, y es prácticamente horizontal, y generalmente muy próximo al eje x (α).

3º. En $\alpha=\alpha_Q$ todo el precipitado es hidroxisal, es el punto de mayor rendimiento. desde $\alpha=\alpha_Q$ hasta $\alpha=1$, tiene lugar la disolución de la hidroxisal. Si la sal que se obtiene es soluble, C_M y C_A están sobre los tramos QM_1 y QM_1' . Si se alcanzara el producto de solubilidad de la sal neutra antes de que α fuera $\alpha=1$, ocurriría:

En primer lugar, C_A y C_M seguirían respectivamente los tramos QT y QT' . Puntos T y T' - valor de $\alpha=\alpha_T$ - en que aparece precipitada la sal neutra.

En segundo lugar, desde α_T hasta $\alpha=1$, el precipitado, inicialmente hidroxisal, se convierte progresivamente en sal neutra. C_A y C_M siguen los

tramos TM_2 y $T'M_2'$.

En conclusión, para sales solubles, en el intervalo de valores de α comprendidos entre $\alpha = \alpha_Q$ y $\alpha = 1$, el precipitado es hidroxisal pura.

Las sales básicas tienen un producto de solubilidad muy pequeño. Si se le supone teóricamente cero, los puntos Q y Q' coincidirían con el punto α_L , que es el punto donde cortan las rectas M_1Q y $M_1'Q'$ al eje de abscisas.

Se deduce fácilmente, ver referencia (60), que los valores de C_A y C_M en el tramo QM_1 y $Q'M_1$, vienen dados por las expresiones

$$C_M = \frac{\left(1 - Z_M \cdot \frac{p}{r(1-\alpha)}\right) n_o}{Z_M}$$

y,

$$C_A = \frac{\left(1 - Z_A \cdot \frac{p}{r(1-\alpha)}\right) n_o}{Z_A}$$

Se ha dicho anteriormente que el producto de solubilidad de las sales básicas es muy bajo. Si se supone igual a cero, las concentraciones C_M y C_A , en el punto Q, valdrían también cero; el valor de α_Q coincide con α_L ; y las expresiones anteriores se anulan. Pero, para que esto último se cumpla es preciso que

$$\frac{1 - Z_M \cdot p}{r(1 - \alpha_L)} = 0$$

por consiguiente $(1 - \alpha_L) = r/Z_M \cdot p$

con lo que el valor de α_L , si tenemos en cuenta la relación $Z_M \cdot p = Z_A \cdot q + r$, viene dado por

$$\alpha_L = \frac{Z_A \cdot q}{Z_M \cdot p}$$

Así pues, se puede calcular previamente el α_L de una hidroxisal determinada, teniendo en consideración únicamente su fórmula.

En definitiva, con lo expuesto hasta aquí se pone de manifiesto que es posible seguir los procesos de preparación de sales básicas, tanto en la hidrólisis directa como en la inversa, teniendo en cuenta solamente los datos aportados por las aguas madres, si se utilizan los modelos descritos, y se programan las experiencias adecuadamente.

Naturalmente, se da por supuesto que el objetivo fundamental en este tipo de investigaciones son las hidroxisales precipitadas, lo que obliga a estudiar meticulosamente los sólidos.

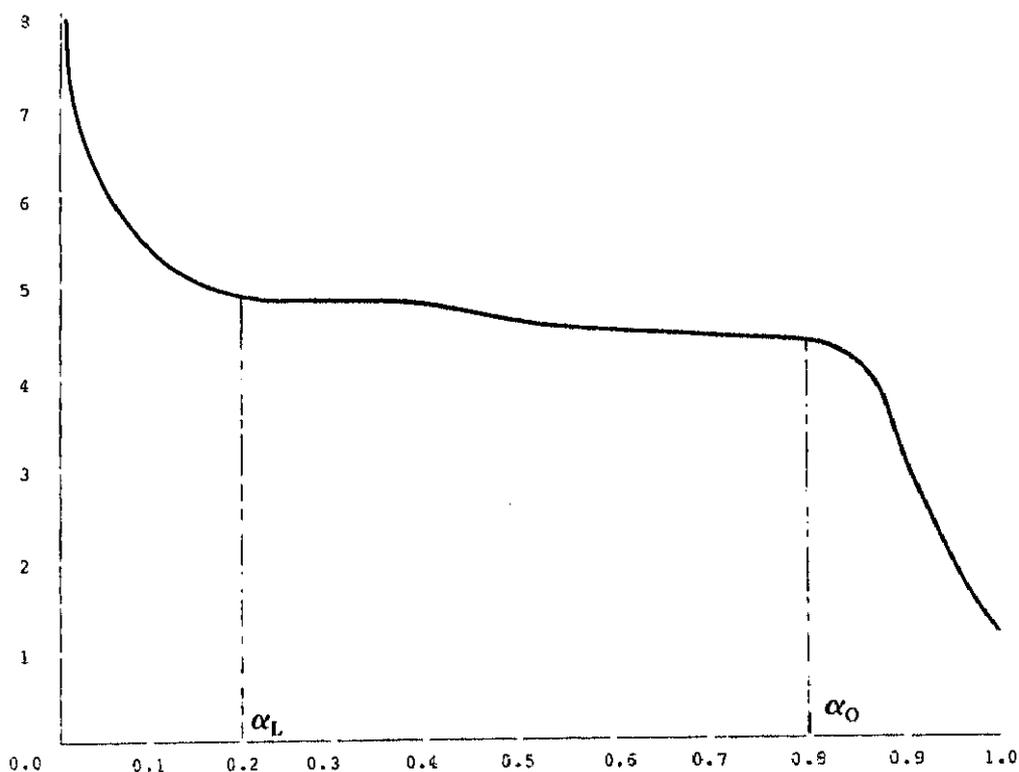
2. Hidrólisis del 1.5 naftalendisulfonato de Cobalto

Al objeto de conocer el comportamiento de esta sal según el proceso directo se realizó una hidrólisis previa con Li OH, por el método operatorio de soluciones de distintas concentración. La representación gráfica de la variación del pH frente al valor de α del hidróxido añadido nos orienta sobre el número y composición de las hidroxisales formadas, ya que cada inflexión en la curva de pH supone la aparición de una nueva fase en el precipitado.

En la figura VI.4 se muestra la curva obtenida al ir agregando, una vez preparada la suspensión de la sal, y conocida su pH inicial, sucesivas porciones del agente hidrolizante, (Li OH). Los puntos de la curva se obtuvieron midiendo el pH una vez añadida la porción correspondiente del hidróxido. Durante el proceso se mantuvo una agitación constante.

FIGURA VI.4

Variación del pH frente a α en la hidrólisis de la sal Cu ($C_{10}H_6S_2O_6$). $6H_2O$



En este tipo de experiencias, por las condiciones en que se efectúan el envejecimiento del precipitado obtenido es sólo relativo motivo por el cual los valores del pH en las aguas madres son aproximados, si bien se encuentran cercanos a los definitivos.

La curva dinámica de hidrólisis así obtenida, se utiliza para conocer de una manera aproximada el tipo de sal básica formada y su estequiometría. En nuestra experiencia existe un punto de inflexión para un valor cercano al grado de

hidrólisis $\alpha = 0.8$, lo que lleva a considerar este valor como el correspondiente al instante para el que la concentración del ión metálico se anula en las aguas madres debiendo cumplirse las relaciones:

$$\frac{p}{r} = \frac{1}{2\alpha_L}$$

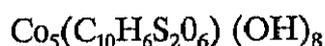
$$\frac{q}{r} = \frac{(1-\alpha_L)}{2\alpha_L}$$

donde p, q y r son los coeficientes correspondientes a la fórmula de la hidroxisal $M_p A_q (Cu)_r$ y α_L el grado de hidrólisis que llamamos límite.

En la curva experimental si α_L toma el valor 0.8 podemos escribir como relaciones entre los coeficientes:

$$\frac{p}{r} = \frac{5}{8} \text{ ó } \frac{q}{r} = \frac{1}{4}$$

Valores a partir de los cuales se deduce la estequiometría de la sal básica formada en el proceso de hidrólisis, que en principio es la siguiente



2.1. Proceso de hidrólisis

Para determinar con total precisión la estequiometría del compuesto, es necesario operar de forma distinta a la anteriormente indicada. El procedimiento a seguir consiste en establecer un proceso seriado, hidrolizando suspensiones de sal neutra con distintos tanto por uno de hidróxido, (en nuestro caso con LiOH, exento de carbonatos).

La tabla VI.1. recoge, las distintas experiencias realizadas (serie A y B) con indicación de los valores del grado de hidrólisis considerado (α), el tiempo de envejecimiento, volumen final de la disolución y la concentración en

equivalentes por litro de la sal neutra. La temperatura de las experiencias en ambas series fue la ambiente.

TABLA VI.1
Experiencias programadas y condicionadas de preparación

Muestras		No	Tanto por uno del agente hidrolizante		Volumen final ml.	Tiempo de envejecimiento
Serie	Puntos		Teórico	Exper.		
A	1	0,2	0.3	0,306	200	30 d.
	2	0,2	0.4	0,408	200	30 d
	3	0,2	0.5	0,511	200	30 d
	4	0,2	0.6	0,613	200	30 d
	5	0,2	0.7	0,715	200	30 d
	6	0,2	0.9	0,920	200	30 d
B	1	0,25	0,3	0,302	200	40 d
	2	0,25	0,4	0,405	200	40 d
	3	0,25	0,5	0,515	200	40 d
	4	0,25	0,6	0,611	200	40 d
	5	0,25	0,7	0,713	200	40 d
	6	0,25	0,9	0,919	200	40 d

La normalidad (n_0) está referida en ambos casos al volumen final de la disolución 200 ml.

Las soluciones saturados en presencia de precipitado de sal neutra se prepararon a partir de la sal $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_8)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Previamente se analizó el contenido de Co (II) en la sal.

A esta solución se le adicionó, al objeto de proceder a la hidrólisis de la sal, el volumen correspondiente, en cada punto de hidrólisis, de hidróxido de litio de concentración conocida, hasta alcanzar un volumen final de 200 mililitros. Seguidamente se recalcularon los valores del grado de hidrólisis (α) de cada punto de la serie. Este es el motivo por el cual existe una cierta diferencia entre los valores teóricos y experimentales.

Ambas series al objeto de evitar la oxidación del Co(II) a Co(III) se precipitaron en corriente de nitrógeno con agitación continua durante la adición del agente hidrolizante. La temperatura de la experiencia fue en todo momento la ambiente (25°C). Durante el proceso de envejecimiento, las experiencias estuvieron sometidas, de forma periódica, a agitación.

Los procesos siguientes a la precipitación y envejecimiento durante el cual se alcanza el equilibrio del precipitado con las aguas madres, fueron la centrifugación, el lavado y el secado del precipitado.

Las aguas madres obtenidas, en las que se midió el pH cuando estaban aún en presencia de los sólidos, se guardaron para su posterior análisis y, los sólidos, lavados con agua destilada se secaron al vacío en desecador con cloruro cálcico hasta pesada constante, procediendo a su envasado para su ulterior identificación y caracterización.

2.2. Estudios de la evolución de las concentraciones de iones en aguas madres.

Separados por centrifugación los productos de la reacción de hidrólisis de sus aguas madres se procedió a determinar, por análisis químicos, la concentración de los iones para cada uno de los puntos de la serie.

Los resultados obtenidos expresados en moles/litro se recogen, para cada una de las series, en las tablas VI.2. y VI.3.

TABLA VI.2
Concentraciones en moles/litro de los iones
existentes en las aguas madres serie A

Muestra	α	Co ²⁺ exp	Co ²⁺ teo	(C ₁₀ H ₈ S ₂ O ₆) ²⁻ exp	(C ₁₀ H ₈ S ₂ O ₆) ²⁻ teo
A ₁	0,306	0,063	0,064	0,0925	0,0941
A ₂	0,408	0,050	0,049	0,0893	0,0915
A ₃	0,511	0,038	0,036	0,0883	0,0889
A ₄	0,613	0,025	0,023	0,0873	0,0859
A ₅	0,715	0,0085	0,010	0,0828	0,0837
A ₆	0,920	0,0040	-	0,0927	0,0930

TABLA VI.3
Concentraciones en moles/litro de los iones
existentes en aguas madres serie B

Muestra	α	Co ²⁺ exp	Co ²⁺ teo	(C ₁₀ H ₈ S ₂ O ₆) ²⁻ exp	(C ₁₀ H ₈ S ₂ O ₆) ²⁻ teo
B ₁	0,317	0,060	0,075		0,116
B ₂	0,398	0,056	0,062	0,107	0,112
B ₃	0,498	0,049	0,047	0,110	0,109
B ₄	0,598	0,034	0,031	0,105	0,106
B ₅	0,697	0,018	0,016	0,103	0,102
B ₆	0,897	0,007	-	0,112	0,114

La evolución gráfica de las concentraciones del anión y catión en las aguas madres de los procesos de hidrólisis de las series A y B se recoge en las figuras VI.5 y VI.6.

La concentración inicial n_0 de la sal en estos procesos es la siguiente:

Serie	n_0
A	0,201 eq/l
B	0,250 eq/l

y las concentraciones del Co (II) y del $(C_{10}H_5S_2O_6)^{2-}$, para estos valores, supuesto que toda la sal estuviera disuelta en el volumen de disolución considerando (200 ml), sería y en moles por litro:

Serie	n_0	$[Co^{2+}]$	$[(C_{10}H_5S_2O_6)^{2-}]$
A	0,201	0,1025	0,1025
B	0,250	0,125	0,125

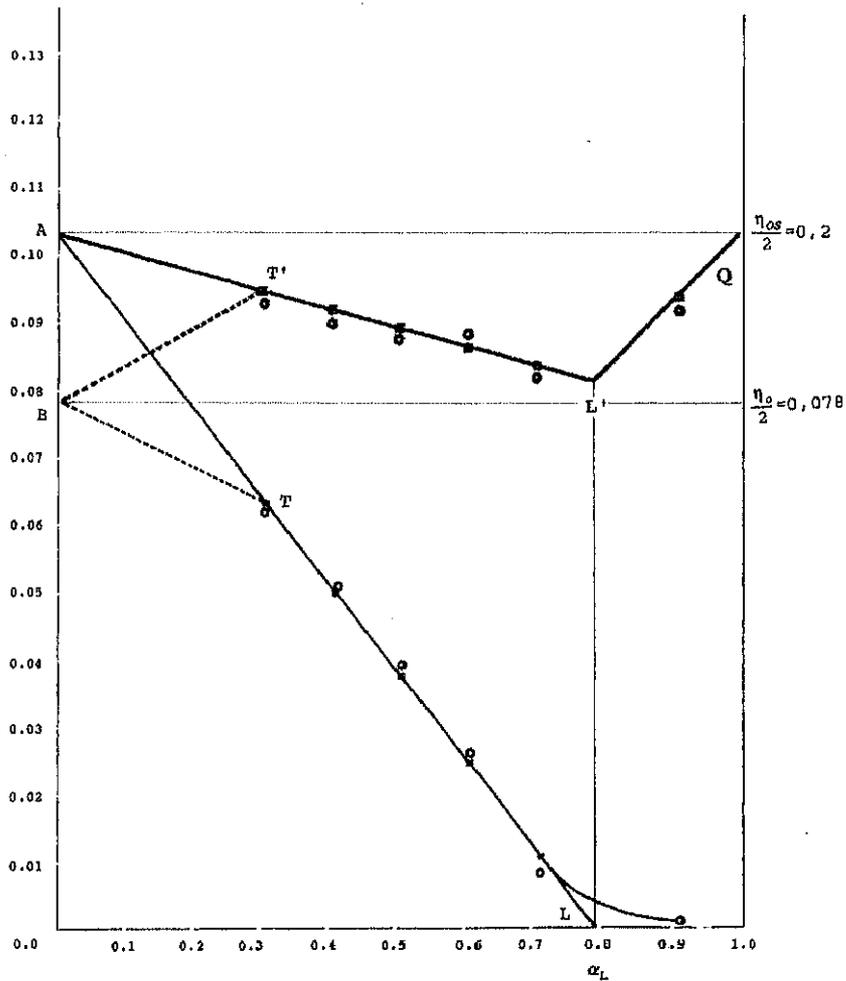
En las figuras VI.5. y VI.6. estos valores están representados por los puntos A. Los puntos B representan las concentraciones de los iones para el caso efectivo de la existencia de precipitado de sal en la disolución inicial ($\lambda > 0$). Los valores que adquieren en este instante la concentración de los iones en la disolución son en moles por litro:

Serie	(n_0)	$n_{0a}[Co(II)]$	$n_{0a}[(C_{10}H_5S_2O_6)^{2-}]$
A	0,201	0,0781	0,0781
B	0,250	0,0781	0,0781

Los segmentos sobre el eje de abscisas, \bar{OA} , \bar{BA} , \bar{OB} , representan respectivamente la cantidad total de sal, la sal solubilizada y la precipitada en el instante inicial.

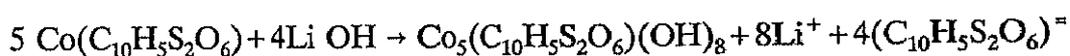
FIGURA VI.5

Variación de las concentraciones del catión y anión en las experiencias de la serie A ($n_0 = 0,2$)



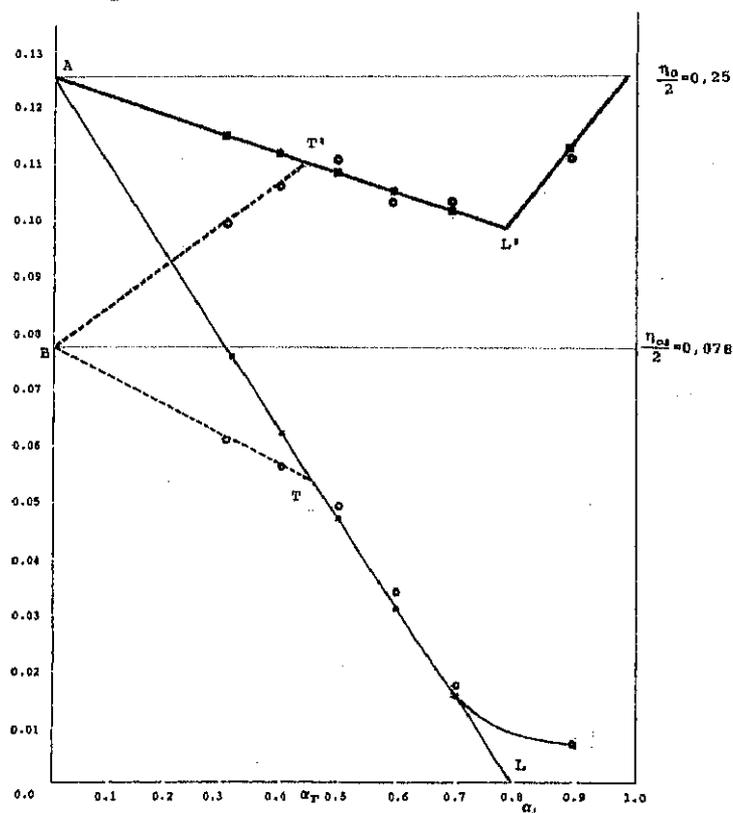
Las rectas AL y AL' responden a un proceso de hidrólisis en el que la sal a hidrolizar se encuentra disuelta en su totalidad siendo la concentración inicial de los iones en aguas madres " n_0 ". En nuestra experiencia el proceso inicialmente no evoluciona de esta forma modo ya que la disolución se encuentra saturada respecto de la sal y en presencia de un precipitado de ésta, la concentración de partida de los iones en disolución es la equivalente a la solubilidad de la sal " n_{os} " y el proceso evoluciona de la siguiente forma. En principio, para el instante inicial $\alpha = 0$, existe un

precipitado de sal cumpliéndose el producto de solubilidad de ésta (S_0). Los valores de las concentraciones de los iones presentes en la disolución son las correspondientes a la solubilidad de la sal (puntos B y B' de las gráficas). Posteriormente y a medida que se produce la adición del hidróxido éste se emplea, primeramente en aumentar el pH, posteriormente en ir transformando la sal en hidroxisal conforme la siguiente reacción:



Durante un cierto intervalo del proceso de hidrólisis la evolución de las concentraciones de los iones en las aguas madres siguen los tramos BT y BT' representados en las gráficas de las figuras hidrólisis.

FIGURA VI.6
Variación de las concentraciones del catión y anión en las experiencias de la serie B ($n_0 = 0,25$)



El cálculo de las concentraciones del anión y catión en estas ramas de las gráficas se deduce de las siguientes expresiones:

$$\text{I) } [1.5 \text{ NDS}^-] = [\text{Co}^{2+}] + \frac{n_0 \alpha}{2}$$

$$\text{II) } [1.5 \text{ NDS}^-] \cdot [\text{Co}^{2+}] = S_0$$

A partir de ellas podemos formular:

$$[\text{Co}^{2+}] \left([\text{Co}^{2+}] + \frac{n_0 \alpha}{2} \right) = S_0$$

$$[1.5 \text{ NDS}^-] \cdot \left([1.5 \text{ NDS}^-] - \frac{n_0 \alpha}{2} \right) = S_0$$

siendo $[1.5 \text{ NDS}^-]$ el anión de la sal $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)^{2-}$, pudiendo concluir que:

$$[\text{Co}^{2+}] = \frac{\frac{n_0 \alpha}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{n_0 \alpha}{2}\right)^2 + 4S_0}}{2}$$

$$[1.5 \text{ NDS}^-] = \frac{\frac{n_0 \alpha}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{n_0 \alpha}{2}\right)^2 + 4S_0}}{2}$$

Los valores obtenidos para ambas series para los tramos BT y B'T se recogen en la tabla VI.4.

TABLA VI.4
Concentraciones en moles por litro de los iones Co^{2+} y $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)^{2-}$
en dos tramos de hidrolisis BT y BT'.

n_0	α	BT $[\text{Co}^{2+}]_A$	BT' $[(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)^{-}]_A$	n_0	α	BT' $[\text{Co}^{2+}]_B$	BT' $[1.5\text{NDS}^{-}]_B$
0,20	0,100	0,0732	0,0832	0,25	0,100	0,0719	0,0844
	0,150	0,0706	0,0859		0,200	0,0665	0,0915
	0,200	0,0687	0,0887		0,317	0,0607	0,1003
	0,250	0,0665	0,0916		0,398	0,5700	0,1068
	0,306	0,0642	0,0945		0,498	0,0529	0,1152

Los puntos T y T' determinados por las intersecciones de las curvas obtenidas al representar gráficamente los valores de la tabla con las rectas AL y AL' son las soluciones de los siguientes sistemas de ecuaciones:

$$[\text{Co}^{2+}]^2 + \frac{n_0 \alpha}{2} [\text{Co}^{2+}] = S' / o$$

para el Co^{2+}

$$\frac{n_0}{2} \left(1 - \frac{2p}{r} \alpha\right) = [\text{Co}^{2+}]$$

$$[1.5\text{NDS}^{-}] - \frac{n_0 \alpha}{2} [1.5\text{NDS}^{-}] = S' / o$$

para el $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)^{2-}$

$$\frac{n_0}{2} \left(1 - \frac{2q}{r} \alpha\right) = [1.5\text{NDS}^{-}]$$

y representan las concentraciones de los iones existentes en aguas madres en el instante en que toda la sal inicial se ha transformado en hidroxisal,

existiendo en el precipitado la sal básica como fase pura.

El grado de hidrólisis correspondiente a estos puntos se obtiene a partir de:

$$[(C_{10}H_5S_2O_8)^-] = \frac{n_0}{2} - \frac{\alpha_d n_0}{8} = \frac{\frac{n_0 \alpha_d}{2} + \sqrt{\frac{(n_0 \alpha_d)^2}{2} + 4S}}{2}$$

Expresión que nos permite calcular y determinar para cada serie el instante de la hidrólisis en el que se alcanza la redisolución total de la sal precipitada.

Para las experiencias efectuadas, "α" adquiere en cada una de las series los siguientes valores:

Serie	α _d	[Co ²⁺]	[1,5 NDS ⁻]
A	0,31	0,062	0,094
B	0,46	0,0543	0,112

A partir de estos puntos las concentraciones de los iones en aguas madres deben cumplir

$$[Co^{2+}] = \frac{n_0}{2} \left(1 - \frac{2p}{2} \alpha \right)$$

expresiones que determinan los valores de las concentraciones del catión

$$[1.5NDS^-] = \frac{n_0}{2} \left(1 - \frac{2q}{r} \alpha \right)$$

y del anión en las rectas AL y A'L', dado que el comportamiento de la evolución de la hidrólisis es semejante en este tramo tanto para disoluciones en presencia del precipitado ($\lambda > 0$) como para el que inicialmente la sal se encuentra totalmente disuelta ($\lambda = 0$).

En este intervalo solo existe en el precipitado como fase única la hidroxisal que sufre un proceso de transformación a hidróxido hasta alcanzarse en el punto " α_L " el producto de solubilidad de este último tal y como se puede observar experimentalmente por difracción de rayos X, a partir de este punto.

En las figuras VI.5 y VI.6 puede observarse como los valores experimentales de las concentraciones de los iones en aguas madres para los grados de hidrólisis comprendidos entre α_T y α_L se ajustan a los valores teóricos que se encuentran sobre las rectas TL y TL'.

Para el grado de hidrólisis $\alpha = 0.8$ se obtienen valores mínimos en las concentraciones experimentales y teóricas de los iones en aguas madres. En el caso del ión metálico el valor de la concentración llega a anularse (Experimentalmente la concentración de Co^{2+} en aguas madres no llega a anularse ya que en este punto se alcanza el producto de solubilidad del Hidróxido. Concretamente aparece una rama asintótica al eje de coordenadas). Para el anión la evolución de la concentración adquiere el valor mínimo dado por la siguiente expresión:

$$[(C_{10}H_8S_2O_8)^-] = \frac{n_0}{2} \left(\frac{r}{2p} \right)$$

Desde el punto L' la pendiente en la gráfica de evolución del anión toma valores positivos, obteniéndose puntos sobre la recta cuya ecuación es la siguiente:

$$[1.5NDS^-] = \frac{n_0}{Z\alpha} \left(1 - \frac{q}{r} Z\alpha\alpha_L\right) + \frac{n_0}{Z\beta} (\alpha - \alpha_L)$$

Los valores experimentales se ajustan igualmente a esta recta (en nuestro caso un solo punto), tal y como era de esperar al estar trabajando en un proceso en el que la existencia inicial de sal precipitada ha dejado de tener influencia en la hidrólisis.

Es de destacar, en esta evolución de las concentraciones de los iones en aguas madres, el valor crítico que para la determinación de la estequiometría del compuesto formado tiene el grado de hidrólisis $\alpha_{\text{límite}}$, al relacionar los coeficientes r y p en la formulación de la sal básica. En nuestro caso $\alpha_L = r/2p = 4/5$ lo que viene a confirmar la relación de basicidad (sal, hidróxido) obtenidas a través de los valores de pH en cada punto de la serie.

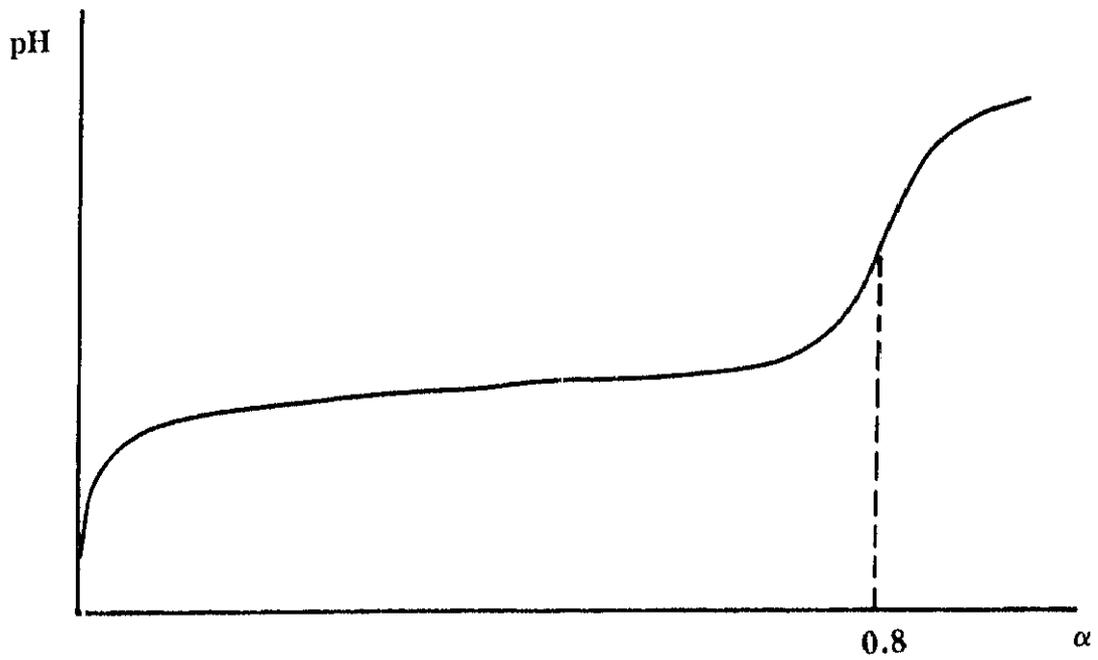
3. Hidrólisis del β naftalensulfonato de Co(II)

Al igual que en preparaciones anteriores se ha procedido a efectuar una curva de hidrólisis a partir de la adición de cantidades discretas de un hidróxido de sodio de concentración conocida, a una suspensión de la sal neutra midiendo los valores del pH una vez alcanzado el equilibrio.

La figura VI.7 muestra una curva de hidrólisis realizada a partir de una suspensión de β naftalensulfonato de Co(II) para un valor $n_0 = 0,1$. Se observa que existe una sola variación en el valor del pH y que esta tiene lugar para $\alpha = 0,8$.

FIGURA VI.7

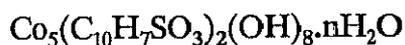
Variación del pH frente a "α" en la hidrólisis de la sal $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Teniendo en cuenta que la estequiometría de la hidroxisal esta relacionada con el valor α_L mediante la expresión

$$1 - Z_m \left(\frac{p}{r} \right) \alpha_L = 0$$

podemos considerar que pasa para $\alpha_L = 0,8$ la estequiometría del producto de hidrólisis sería:



A la vista de la curva dinámica se han preparado experiencias de hidrólisis con las características que se recogen en la Tabla VI.5 y bajo la condición $n_{0s} \ll n_0$. Para ello hemos partido de una suspensión de sal neutra cuya concentración de sal solubilizada n_{0s} y sal precipitada n_i ha sido para el volumen considerado en las experiencias de 200 mililitros de $n_0 = n_i + n_{0s} = 0,096$ equivalentes/litro.

TABLA VI.5
Experiencias programadas en la hidrólisis de la sal $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

TANTO POR UNO							
Serie	Puntos	n_0	agente hidrolizante (α)		Volumen final (mililitros)	Tiempo envejecimiento	T°C
			teórico	experim.			
H	H ₁	0,096	0,3	0,287	200	30 d.	2255
	H ₂	0,096	0,4	0,382	200	30 d.	25
	H ₃	0,096	0,5	0,478	200	30 d.	25
	H ₄	0,096	0,6	0,574	200	30 d.	25
	H ₅	0,096	0,7	0,730	200	30 d.	25
	H ₆	0,096	0,9	0,792	200	30 d.	25

La serie se precipitó en corriente de nitrógeno, para evitar la oxidación del Co(II) a Co(III) manteniendo durante el proceso de precipitación una agitación constante. El agente precipitante fue NaOH exento de carbonatos.

3.1. Evolución de las concentraciones de los iones en aguas madres

Los análisis correspondientes al Co^{2+} en las aguas madres en cada punto de hidrólisis, se efectuaron según lo indicado en el Capítulo II de esta Memoria.

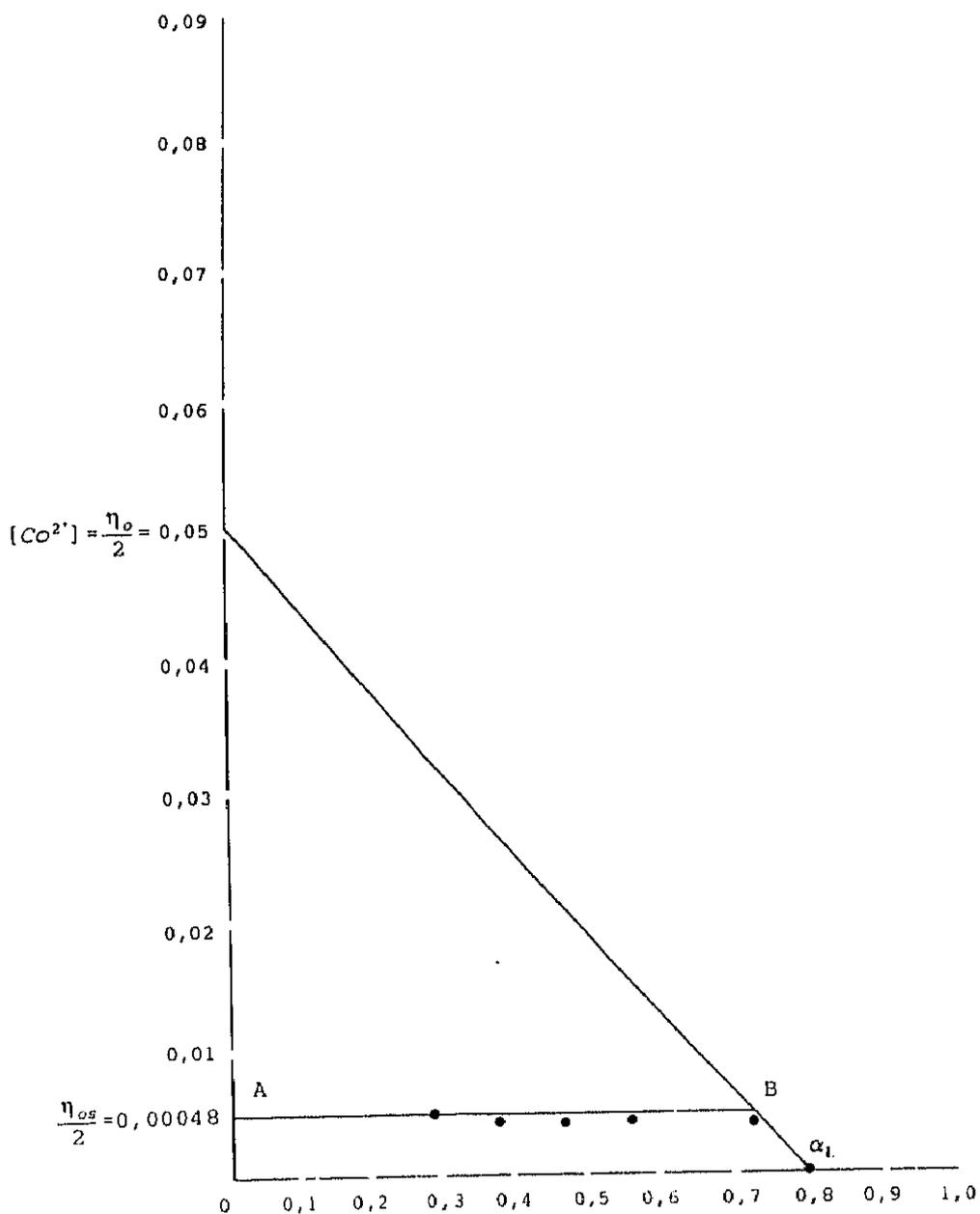
Los resultados experimentales obtenidos en estos análisis se encuentran recogidos en la Tabla VI.6

TABLA VI.6
Resultados experimentales de la concentración del $[\text{Co}^{2+}]$ en aguas madres

Punto	α	$[\text{Co}^{2+}]_{\text{exp}}$
H ₁	0,287	0,0048
H ₂	0,382	0,0045
H ₃	0,478	0,0042
H ₄	0,574	0,0045
H ₅	0,730	0,0030
H ₆	0,792	0,0009

En la figura VI.8 se muestra la representación gráfica de estos valores frente al grado de hidrólisis, pudiendo observarse como para los puntos de la serie B₁ a B₄ se encuentran situados sobre la línea AB que representa la concentración del ión metálico debida a la solubilidad de la sal $n_{\text{os}}/2$ y que tiene el valor de 0,0048 moles/litro.

FIGURA VI.8
Variación de $[Co^{2+}]$ en la hidrólisis del $Co(C_{10}H_7SO_3) \cdot 6H_2O$



En este tramo se cumplen los productos de solubilidad de la sal neutra y de la hidroxisal, coexistiendo durante el mismo ambas fases en el precipitado, siendo la concentración del ión metálico $[Co_{2+}] = n_{0s}/2 = 0.0048$ moles/litro.

La transformación de la sal acaba en el punto B de la gráfica, instante en el cual deja de cumplirse su producto de solubilidad, existiendo como fase única en el precipitado la hidroxisal.

Los puntos B₅ y B₆ de la serie experimental a los que les corresponde los grados de hidrólisis $\alpha=0,73$ y $\alpha=0,79$ muestran ya en el precipitado hidroxisal pura y en las aguas madres una variación en los valores de concentración respecto de la que corresponde al tramo en que hay mezcla de sal e hidroxisal.

La hidrólisis de la sal neutra sigue pues la previsión teórica de una hidrólisis directa, si bien en esta caso sólo dos puntos de la serie dan lugar como fase pura a la hidroxisal, los otros puntos como era de esperar se encuentran en el tramo de evolución de la sal neutra.

La estequiometría de la hidroxisal obtenida responde a la de una relación sal/hidroxido de 4/1 y por tanto la formulación será $Co_5(C_{10}H_7SO_3)_2(OH)_8 \cdot 4H_2O$

4. Hidrólisis del 1,5-naftalendisulfonato de cobre

4.1. Preparación

La obtención de esta sal básica se ha llevado a efecto mediante la práctica del procedimiento de hidrólisis inversa consistente en la adición del ácido de la sal correspondiente, en este caso el 1,5-naftalendisulfónico, a una suspensión de hidróxido de cobre.

Antes de proceder a la preparación de las experiencias seriadas se realizó una curva de hidrólisis al objeto de conocer, si bien de forma aproximada, los puntos de aparición y transformación de fases en la solución. Para ello se preparó una suspensión de hidróxido de cobre a la que se fueron añadiendo sucesivas porciones de ácido.

La figura VI.9, muestra la curva obtenida en este proceso cuando se representa el pH de la suspensión respecto α .

Al igual que en otras experiencias se mantuvo la suspensión en agitación constante con el fin de restituir con prontitud el equilibrio una vez efectuada la adición del ácido y así facilitar las medidas del pH.

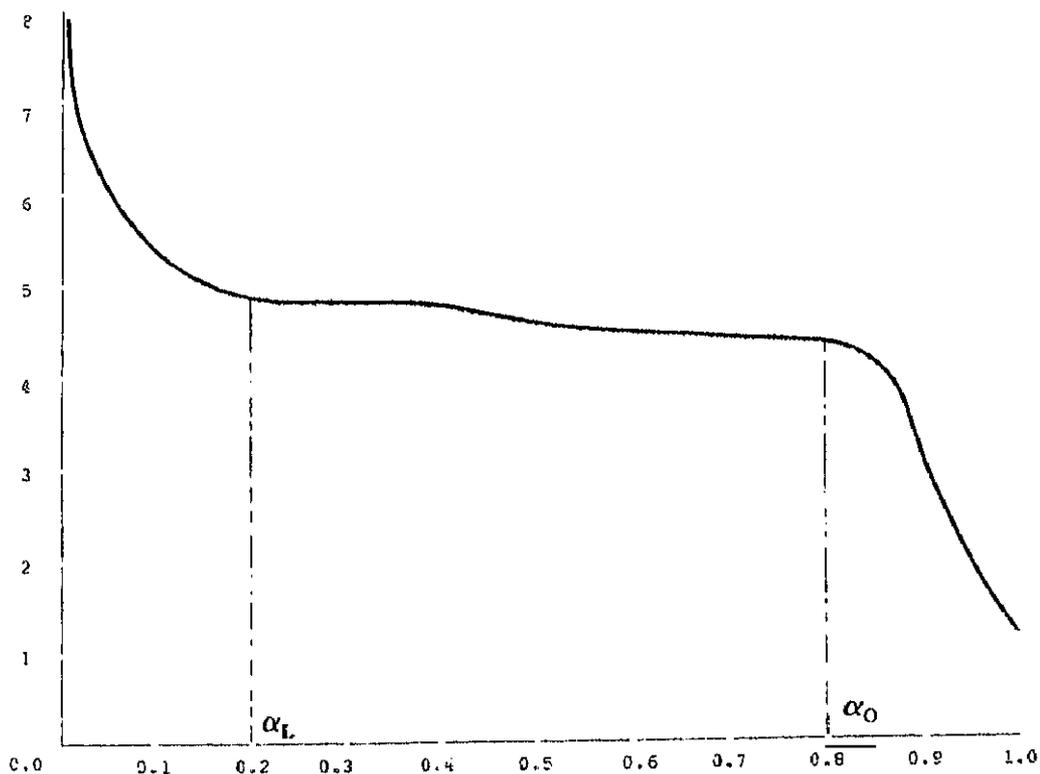
La curva dinámica de hidrólisis permite establecer de forma aproximada la basicidad de la hidroxisal que se origina y determinar su estequiometría.

La gráfica pone de manifiesto como el pH inicial del hidróxido de cobre se estabiliza en su descenso para un grado de hidrólisis próximo a $\alpha = 0.2$ permaneciendo relativamente constante hasta $\alpha = 0.8$, momento en el cual comienza un nuevo cambio de pendiente en la curva.

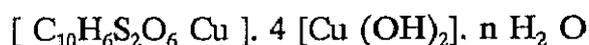
La explicación a este fenómeno es atribuible a la aparición de una nueva fase, la hidroxisal, para el punto de hidrólisis $\alpha = 0.2$. Seguidamente y

como consecuencia de la paulatina evolución del hidróxido en sal básica, se estabiliza el pH hasta alcanzar, para el punto de hidrólisis $\alpha=0.8$, el producto de solubilidad de la sal. Con posterioridad toda la hidroxisal formada da lugar a la sal neutra alcanzándose el pH que tiene la sal en suspensión, momento a partir del cual las sucesivas porciones del ácido producen un descenso de este valor.

FIGURA VI.9
Variación del pH frente α en el proceso
de hidrólisis inversa $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)_4\text{H}_2\text{O}$



La estequiometría de la hidroxisal formada puede asignarse en principio y en base al grado de hidrólisis de la curva dinámica en el que se produce la variación de la pendiente a $\alpha=0.2$. que se correspondería con una hidroxisal cuya relación de basicidad, hidróxido/sal neutra, fuera de cuatro a uno, pudiendo formularse:



Al igual que en la preparación de la hidroxisal de Co (II) de este mismo ácido hemos programado un conjunto de experiencias seriadas con el objeto de determinar con exactitud la estequiometría del producto formado y a la vez comprobar, del estudio de las concentraciones de los iones presentes en las aguas madres, la generalización de las ecuaciones que relacionan las concentraciones con las condiciones de formación de la hidroxisal.

Para la preparación de las experiencias seriadas partimos de la obtención de un hidróxido de cobre al que se identificó por difracción de rayos X y análisis químico.

Elegidas las concentraciones de cada serie, así como los puntos de hidrólisis (α) se procedió a la preparación de una disolución 0.3 N del ácido 1,5-naftalendisulfónico. Posteriormente se calculó el peso de hidróxido para lo que se añadió el volumen de agua destilada requerido en cada uno de los puntos. Por último se completó hasta el volumen final de 200 ml mediante la adición de los equivalentes del ácido correspondientes a cada grado de hidrólisis.

Durante esta adición se realiza el proceso de hidrólisis y consiguientemente se obtienen los productos de la misma.

La reacción se efectuó con agitación continua manteniendo constantes la temperatura (25°C) y la velocidad de goteo del ácido sobre la suspensión.

Finalizada la reacción los productos de hidrólisis se dejaron envejecer durante un mes.

Antes de realizar la centrifugación de los productos de reacción originados en cada experiencia de las series, se procedió a determinar el pH en las aguas madres obteniéndose inflexiones en las curvas para el valor $\alpha=0.2$ lo que confirma la hipótesis inicial, establecida en base a la curva de hidrólisis dinámica, de una razón de basicidad de 4/1.

Con posterioridad al envejecimiento se procedió a la centrifugación, lavado y secado del precipitado obtenido en cada punto de las series. Un primer lavado se realizó con agua destilada seguidamente tuvieron lugar otros con alcohol etílico. El secado se realizó en desecadores a vacío con cloruro cálcico como agente desecante.

Finalizado el proceso de secado se pulverizaron los productos obtenidos y se envasaron para su ulterior identificación y caracterización.

Los recipientes conteniendo las aguas madres se precintaron hasta el momento de su análisis al objeto de evitar pérdidas por evaporación.

En la tabla VI.7 se muestran las series preparadas, con indicación de los grados de hidrólisis elegidos, la concentración inicial así como la temperatura de precipitación y el tiempo de envejecimiento.

TABLA VI.7

Series programadas para la hidrólisis de la sal 1,5-naftalendisulfonato de Cu (II)

SERIE	MUESTRA	GRADO DE HIDROLISIS (α)	VOLUMEN FINAL (ml)	TIEMPO ENVEJ. (Día)	TEMP (25°C)	CONCENTRAC. HIDROXIDO
D	D1	0.18	200	45	25	0.2
	D2	0.27	200	45	25	0.2
	D3	0.36	200	45	25	0.2
	D4	0.50	200	45	25	0.2
	D5	0.59	200	45	25	0.2
	D6	0.68	200	45	25	0.2
	D7	0.87	200	45	25	0.2
U	U1	0.31	200	30	25	0.3
	U2	0.41	200	30	25	0.3
	U3	0.52	200	30	25	0.3
	U4	0.62	200	30	25	0.3
	U5	0.72	200	30	25	0.3
V	V1	0.41	200	30	25	0.4
	V2	0.51	200	30	25	0.4
	V3	0.62	200	30	25	0.4
	V4	0.72	200	30	25	0.4

La evolución teórica de las concentraciones del anión y del catión, supuestos estos divalentes, se refleja gráficamente en la figura VI.9 a) y VI.9 b). La gráfica a) muestra la evolución cuando se produce hacia la formación de la sal insoluble y bajo el supuesto de que la concentración del metal en la suspensión es mayor que la debida a la solubilidad de la sal. ($n_o > n_{os}$).

La gráfica b) presenta la situación de concentraciones iniciales inferiores a la concentración de saturación ($n_o > n_{os}$). En este caso no se alcanza el producto de solubilidad de la sal.

Las ecuaciones generales que rigen la evolución de las concentraciones son para el anión y el catión las siguientes:

$$\text{TRAMO } \bar{AB} \quad [A^-]=[M_o^{2+}] = \frac{n_o}{2} \alpha$$

$$\text{TRAMO } \bar{BC} \quad [A^-]=[M_o^{2+}] = \frac{n_o}{2} \alpha_\beta$$

$$\text{TRAMO } \bar{CD} \quad [A^-]=[M_o^{2+}] = \frac{n_o}{2} \left[1 - \frac{2P}{r}(1-\alpha) \right]$$

El punto C de ambas gráficas es característico de la relaciones existentes entre las concentraciones de las aguas madres y el precipitado permite formular la hidroxisal ya que de la prolongación del tramo CD con el eje de abcisas se obtiene un punto α_L cuyo valor referido al grado de hidrólisis es determinante de la estequiometria del compuesto. La expresión de este punto en relación con los coeficientes que determinan la formula del compuesto es para el caso de iones divalentes la siguiente:

$$\alpha_L = \frac{q}{r}$$

En la Tabla VI.8 se recogen los datos relativos a los valores teóricos y experimentales correspondientes a las concentraciones de los iones existentes en aguas madres para cada uno de los puntos de hidrólisis de cada serie. En las gráficas a,b y c de la figura VI.10 se muestra la representación de estos valores frente al grado de hidrólisis.

FIGURA VI.10 a)

Evolución de las concentraciones del catión y anión en función del grado de hidrólisis para disolución en los que $n_o > n_{os}$

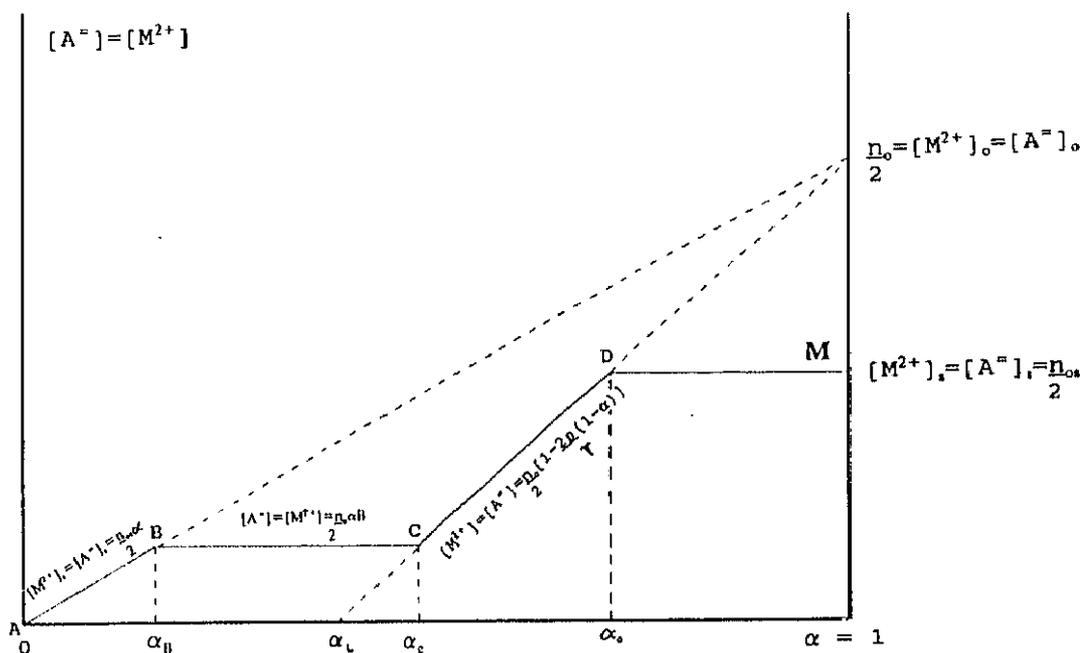
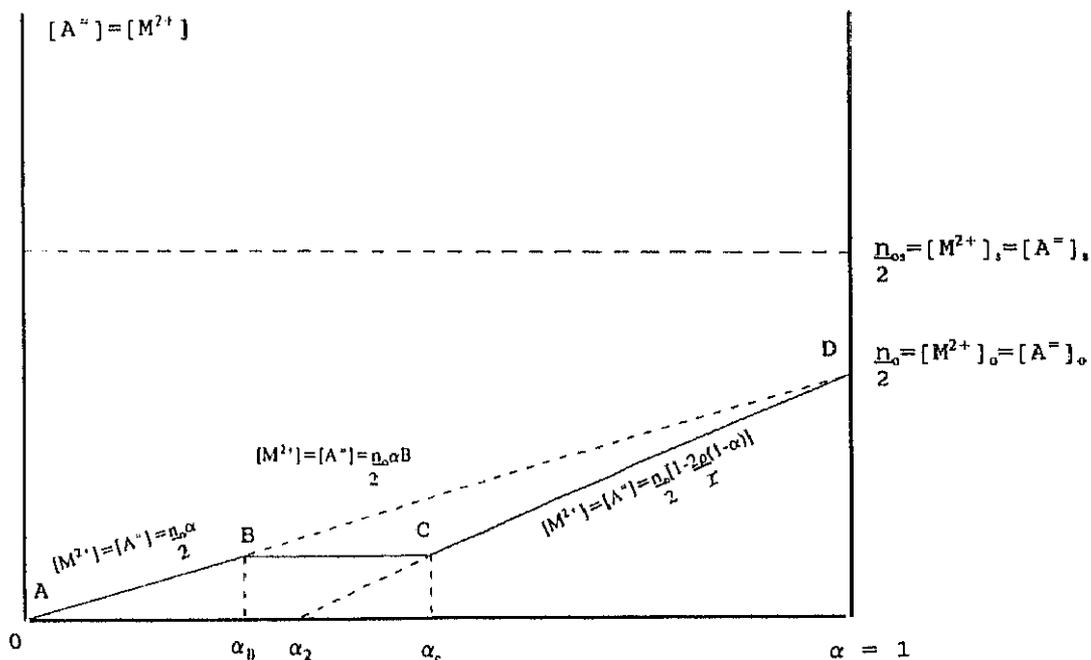


FIGURA VI.10 b)

Evolución de las concentraciones del catión y anión en función del grado de hidrólisis para disolución en los que $n_o > n_{os}$



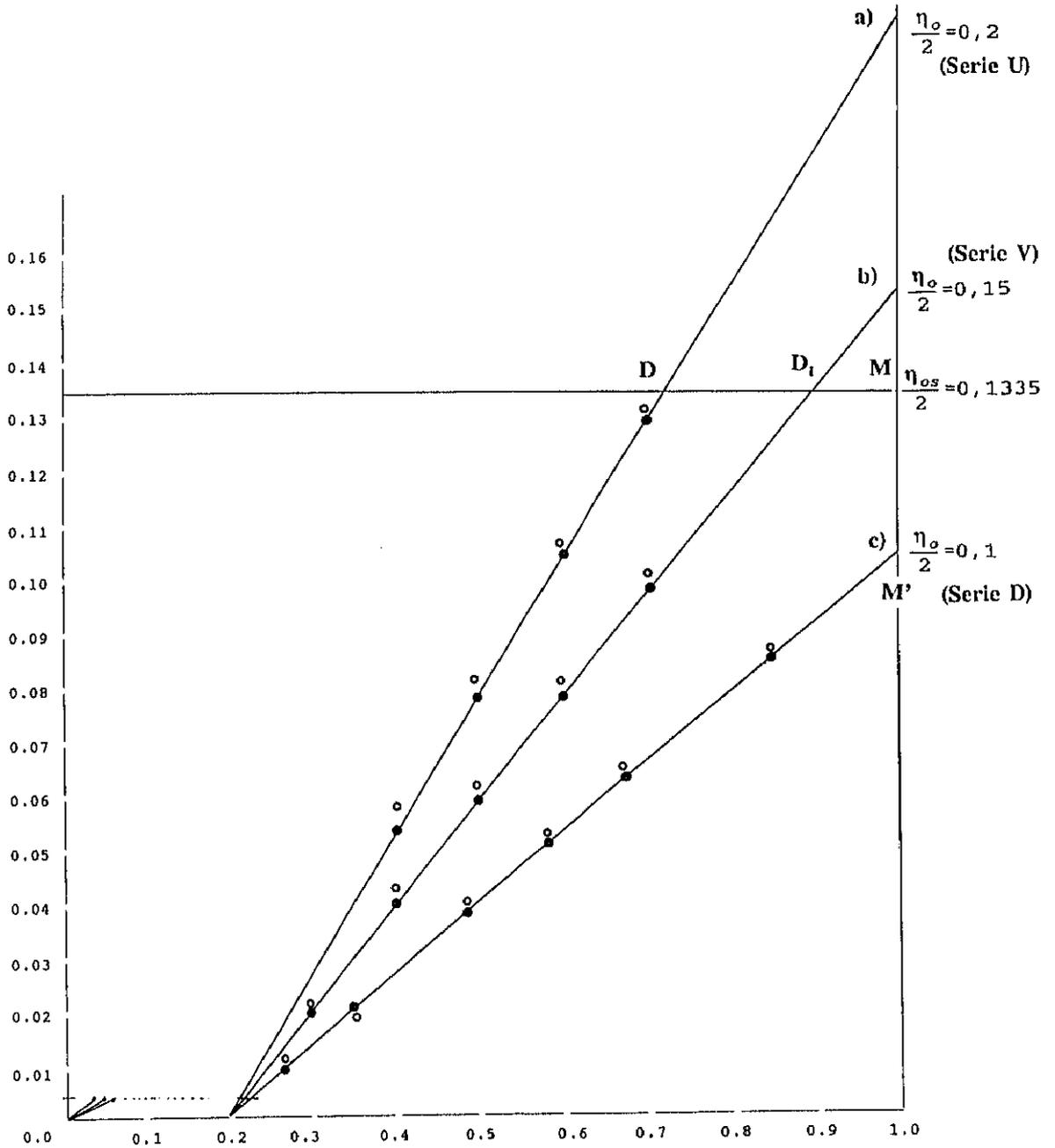
Las rectas CD y CD1 definidas por la representación de estos puntos para la serie U y V se corresponden con el tramo CD de la gráfica a) de la figura VI.10.

TABLA VI.8
Resultados de los análisis de los iones Cu (II) y
 $(C_{10}H_6S_2O_6)^-$ en las aguas madres del proceso de hidrólisis inversa.

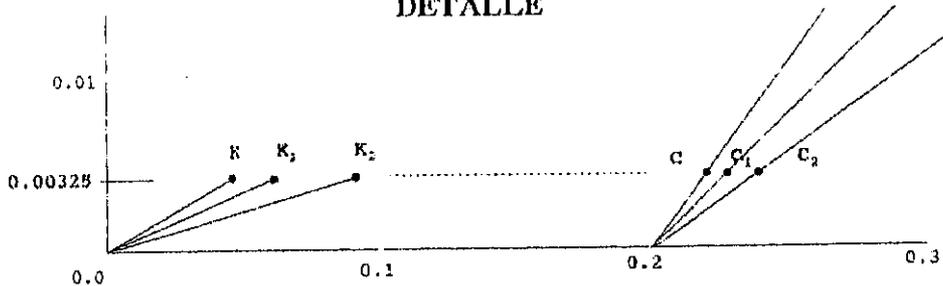
SERIE	MUESTRA	$[Cu^{2+}]_{exp.}$	$[Cu^{2+}]_{cal.}$	$[(C_{10}H_6S_2O_6)^-]_{exp.}$	$[(C_{10}H_6S_2O_6)^-]_{cal.}$
D	D1	0.0047	0.0035	0.0051	0.0035
	D2	0.0105	0.009	0.0121	0.009
	D3	0.0212	0.022	0.0221	0.022
	D4	0.0402	0.037	0.0421	0.037
	D5	0.0516	0.050	0.0532	0.050
	D6	0.0642	0.064	0.0651	0.064
	D7	0.0866	0.084	0.0136	0.084
U	U1	0.0040	0.0048	0.0050	0.0048
	U2	0.0208	0.0206	0.0213	0.0206
	U3	0.0429	0.0398	0.0432	0.0398
	U4	0.0640	0.0591	0.0660	0.0591
	U5	0.0820	0.0785	0.0837	0.0785
	U6	0.1010	0.0978	0.1036	0.0978
V	V1	0.0585	0.0531	0.0612	0.0531
	V2	0.0820	0.0788	0.0830	0.0788
	V3	0.1071	0.1047	0.1100	0.1047
	V4	0.1319	0.1308	0.1332	0.1308

FIGURA VI.9

Resultados experimentales y valores teóricos en la evolución de la concentración del catión y anión para las series V, U y D.



DETALLE



y responden a la formación de la sal básica hasta alcanzarse en los puntos D y D₁ el producto de solubilidad de la sal neutra, detectandose esta nueva fase en el precipitado mediante su identificación por difracción del rayos X.

El valor de que corresponde al grado de hidrólisis para estos puntos viene fijado por la siguiente expresión:

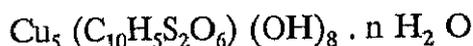
$$\alpha_{df} = \frac{n_{os} r + n_o Z_{Aq}}{Z_M \cdot p n_o}$$

tomando para las series U y V los siguientes valores:

SERIE	n _o	n _{os}	α _d
U	0.3	0.267	0.912
V	0.4	0.267	0.734

El grado de hidrólisis α_d acota el proceso de transformación de la hidroxisal de manera que durante todo el tramo DM de la gráfica coexisten dos fases, la hidroxisal que se transforma y la sal que se esta originando. En el punto M existirá como fase única en el precipitado, la sal neutra.

El punto de corte, de las rectas que representan la evolución de la concentración experimental de los iones en las aguas madres, en cada serie, con el eje de abcisas toma el valor experimental α₂=0.2 lo que establece de forma concluyente como estequiometria de la hidroxisal formada la que se corresponde con una relación de hidróxido/sal 4:1 siendo su fórmula:



En la experiencia de la serie D, cuya concepción experimental se basa en

la obtención de la hidroxisal en condiciones de concentración inicial del hidróxido de Cu (II) que no permitan alcanzar el producto de solubilidad de la sal neutra, el proceso de hidrólisis responde al representado teóricamente en la Figura VI.9 por la gráfica b). Experimentalmente el proceso se encuentra recogido en la Figura VI.10 c) por el tramo C₂M' pudiendo comprobarse que en las condiciones de la experiencia:

$$\frac{n_o}{2}=0.1 < \frac{n_{os}}{2}=0.1335$$

la gráfica de hidrólisis no alcanza para $\alpha=1$ el punto M y por tanto solo existe como fase única la sal básica. El valor experimental del grado de hidrólisis para el que se alcanza el producto de solubilidad de la hidroxisal (α_L) es en esta serie equivalente al de las series U y V ($\alpha_L=0.2$) siendo por tanto la estequiometría de la hidroxisal formada la misma que la de los productos de hidrólisis obtenidos en U y V.

Por último es posible acotar el fenómeno de hidrólisis en los valores iniciales de la misma, es decir, entre los puntos K y C en la gráfica. En este tramo existe en el precipitado una mezcla de dos fases hidróxido e hidroxisal y el fenómeno evoluciona hasta obtenerse como fase pura en el punto C la hidroxisal.

Las expresiones que relacionan los valores de las concentraciones de los iones en las aguas madres con el precipitado son para los grados de hidrólisis correspondientes a los puntos K y C las siguientes:

$$\alpha_K = \frac{2}{n_o} \sqrt{\frac{S_H S^q}{S_H^q}}$$

$$\alpha_o = \frac{2q + \alpha_K}{2p}$$

En la tabla VI.9 se recogen los valores calculados que toman estos puntos en cada serie, así como la concentración teórica de los iones en aguas madres.

TABLA VI.9
Valores calculados de α_K y α_C para las series U, V y D

SERIE	α_K	α_C	$[C_{10}H_6S_2O_6]^{2-}$	$[Cu^{2+}]$
U	0.0435	0.2043	0.00325	0.00325
V	0.0325	0.2032	0.00325	0.00325
D	0.0651	0.2065	0.00325	0.00325

Los datos experimentales de la concentración de los iones en las aguas madres para puntos de las series U y D correspondientes al grado de hidrólisis $\alpha = 0.1$ y 0.18 son respectivamente 0.0040 y 0.0047 existiendo, dentro de los márgenes de error de los análisis químicos un buen acuerdo con los teóricos.

5. Hidrólisis del β -naftalensulfonato de Cu(II)

5.1. Preparación

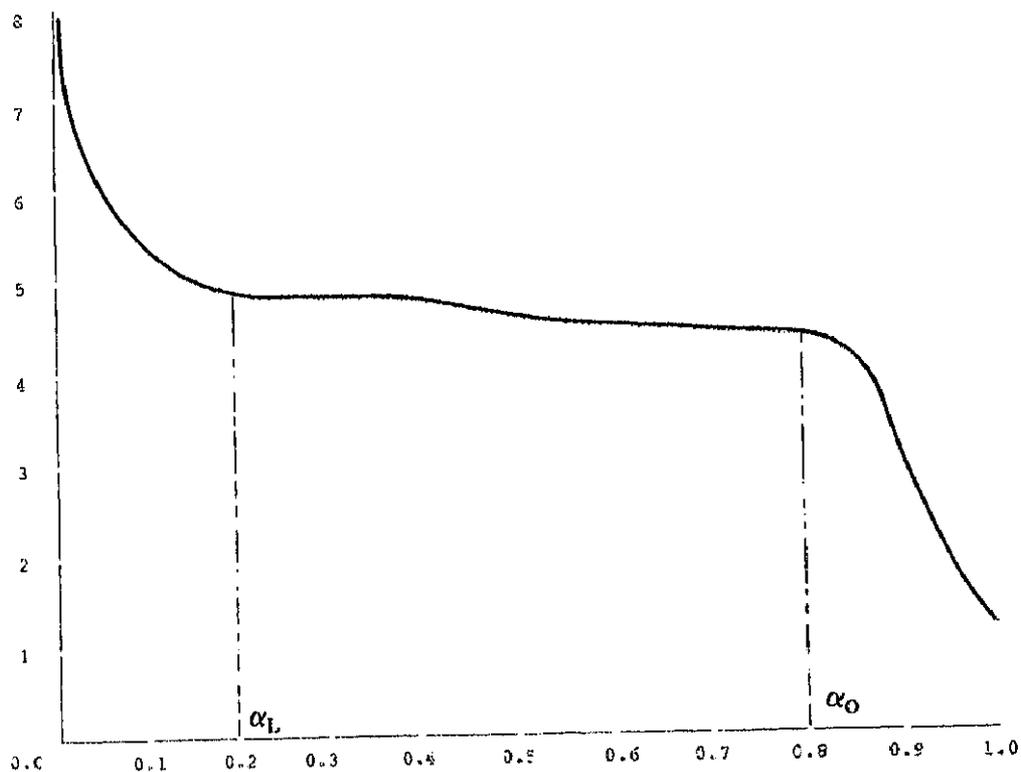
Como operación previa para la obtención de hidroxisales y con el fin de conocer la posible existencia de las mismas, así como el número de las que

podrían asignarse se realizó una curva de hidrólisis midiendo la variación del pH de una suspensión de hidróxido de Cu al adicionar cantidades discretas de ácido β naftalensulfónico de concentración conocida.

la figura VI.10 representa la curva de hidrólisis del hidróxido de Cu según la experiencia anterior.

Puede observarse en la indicada curva la existencia de una variación brusca de la pendiente para un valor del $\text{pH}=4,2$ correspondiéndole un grado de hidrólisis en el entorno del 0,25.

FIGURA VI.10
Variación del pH frente a α en el proceso de hidrólisis del $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



A este grado de hidrólisis le correspondería una sal básica cuya relación sal/hidróxido sería del 3/1 siendo la estequiometría del compuesto la siguiente $\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_6)(\text{OH})_3$.

TABLA VI.10
Experiencias programadas y condiciones de preparación

Muestras		N ₀	Tanto por uno del agente hidrolizante		Volumen final en ml.	Tiempo envejecim.	Temperatura de la experiencia
Serie	Punto		Teórico (α)	Experim. (α)			
C	C ₀	0,2	0,1	0,101	200	30 d.	20°
	C ₁	0,2	0,2	0,199	200	30 d.	
	C ₂	0,2	0,3	0,300	200	30 d.	
	C ₃	0,2	0,4	0,394	200	30 d.	
	C ₄	0,2	0,5	0,498	200	30 d.	
	C ₅	0,2	0,6	0,599	200	30 d.	
	C ₆	0,2	0,7	0,700	200	30 d.	
T	T ₁	0,094	0,2	0,210	200	60 d.	30°
	T ₂	0,094	0,3	0,316	200	60 d.	
	T ₃	0,094	0,4	0,420	200	60 d.	
	T ₄	0,094	0,5	0,536	200	60 d.	
	T ₅	0,094	0,6	0,650	200	60 d.	
	T ₆	0,094	0,7	0,735	200	60 d.	

A la vista de estos datos iniciales, se programaron un conjunto de experiencias seriadas con objeto de conocer con exactitud el

comportamiento del fenómeno de hidrólisis en la obtención de esta sal básica.

La Tabla VI.10 muestra las experiencias realizadas y en ella se pueden observar los distintos valores del grado de hidrólisis elegidos así como la temperatura y el tiempo de envejecimiento.

La concentración inicial de hidróxido en suspensión fue para la serie "C" $n=0,2$ eq/litro y para la serie "T" $n_0=0,094$ eq/litro. En ambos casos $n_0 > n_{0s}$.

La precipitación se efectuó agregando a la suspensión de hidróxido el volumen correspondiente de una disolución de ácido de concentración conocida hasta obtener en un volumen final de 200 mililitros el grado de hidrólisis deseado en cada punto de la serie.

El proceso de precipitación de ambas series ha sido semejante al descrito en esta memoria para la precipitación, por el procedimiento inverso, del hidróxido 1.5naftalendisulfonato de Cu (II).

Finalizada la precipitación se procedió a la centrifugación lavado y secado de los productos obtenidos. Previamente se midió, para cada punto de la serie y en presencia de los productos de hidrólisis, el pH. Los valores de estas medidas ponen de manifiesto una inflexión en las curvas de ambas series en torno al grado de hidrólisis $\alpha=0,25$ lo cual viene a confirmar los datos iniciales relativos a la formación de una hidroxisal cuya razón de barrilidad es 3/1.

5.2. Evolución de las concentraciones de los iones en las aguas madres

La tabla VI.11 muestra los valores teóricos y los resultados experimentales relativos a cada uno de los puntos de las series consideradas

TABLA VI.11

Resultados experimentales y valores teóricos en la evolución de los iones en las aguas madres en cada serie según el grado de hidrólisis

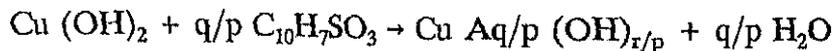
SERIE	MUESTRA	α	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{exp}}$	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{teo}}$	$[(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)]_{\text{exp}}$	$[(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)]_{\text{teo}}$
C	C ₀	0,10	0,0013	0,002	-	-
	C ₁	0,19	0,0016	0,002	-	-
	C ₂	0,30	0,0076	0,0067	0,013	0,013
	C ₃	0,39	0,017	0,020	0,0412	0,040
	C ₄	0,49	0,028	0,033	0,0635	0,066
	C ₅	0,50	0,030	0,046	0,0638	0,092
	C ₆	0,7	0,032	0,06	0,0618	0,120
T	T ₁	0,21	0,00175	-	0,0026	-
	T ₂	0,3	0,0028	0,0033	0,006	0,006
	T ₃	0,42	0,0082	0,010	0,020	0,021
	T ₄	0,54	0,016	0,018	0,033	0,036
	T ₅	0,65	0,021	0,025	0,042	0,05
	T ₆	0,73	0,029	0,030	0,042	0,06

En las figuras VI.11 y VI.12 se representan los resultados experimentales relativos a cada uno de los puntos de las series "C" y "T".

Puede observarse como la evolución debida a la concentración del catión y anión siguen inicialmente para los valores inferiores del grado de hidrólisis las ramas de la gráfica correspondientes a la formación de hidroxisal a partir del hidróxido en la medida en que se va agregando a la

suspensión del hidróxido el ácido β naftalensulfónico alcanzando para los puntos C y C₁ la fase única de hidroxisal.

La reacción que tiene lugar durante este fenómeno de hidrólisis es:



Las ecuaciones que rigen el fenómeno son:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{n_0}{2} \alpha_B$$

$$[(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_3)^-] = n_0 \alpha_B$$

siendo α_B el grado de hidrólisis donde se cumple tanto el producto de solubilidad del hidróxido como de la hidroxisal.

FIGURA VI.11

Resultados experimentales y valores teóricos en la evolución de la concentración de los iones en aguas madres (serie C)

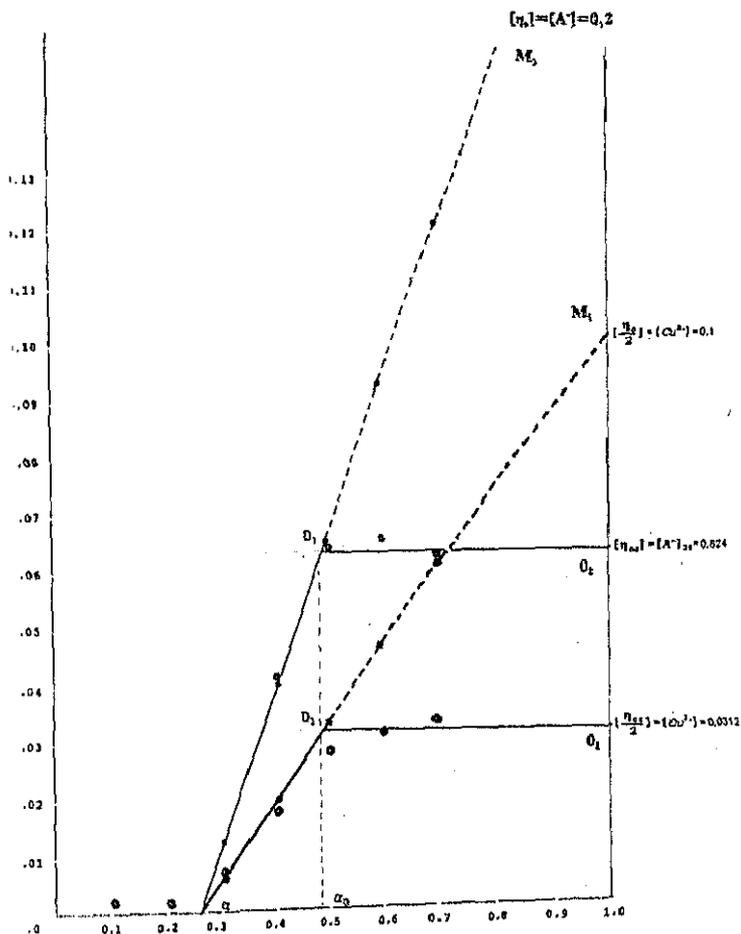
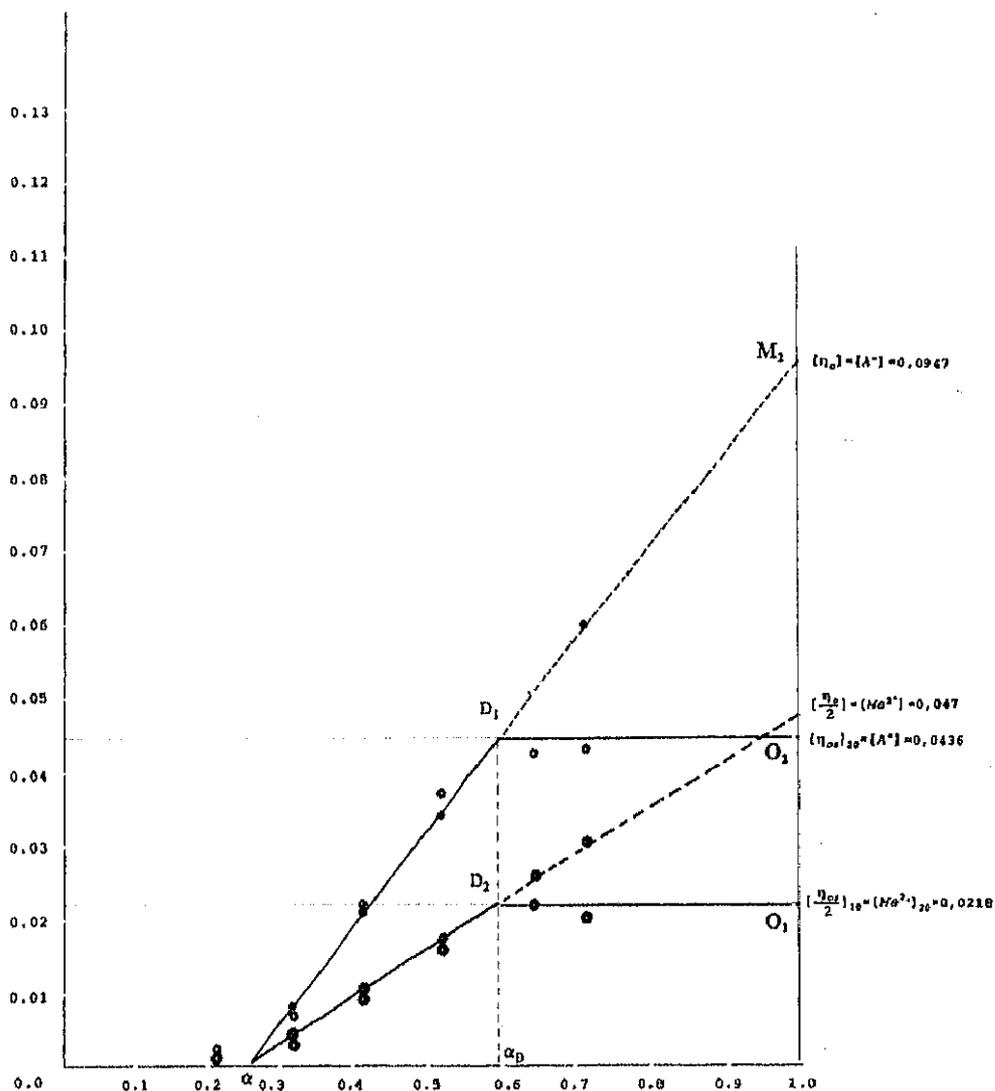


FIGURA VI.12

Resultados experimentales y valores teóricos en la evolución de los iones en aguas madres (serie T)



En las ramas αD_1 y αD_2 se encuentran representados los resultados obtenidos y los valores calculados de la concentración del catión y anión para la serie C (figura VI.11) y para la serie T (figura VI.12)

Puede observarse que estas representaciones siguen una función lineal cuya expresión matemática para cada uno de los iones presentes en las aguas

madres es la siguiente:

$$[Cu^{2+}] = \frac{n_0}{2} \left[1 - \frac{2p}{r} (1 - \alpha) \right]$$

$$[(C_{10}H_7SO_3)^-] = n_0 \left[1 - \frac{2p}{r} (1 - \alpha) \right]$$

A partir de α_D se alcanza el producto de solubilidad de la sal neutra comenzando la redisolución de la hidroxisal formada en sal hasta alcanzarse para el valor de $\alpha = 1$ la sal como fase única.

Los valores teóricos del catión y anión siguen durante todo este proceso los tramos D_1M_1 y D_2M_2 y representan en cada α la evolución de la concentración de estos iones en las aguas madres.

Nuestros resultados se encuentran situados sobre estas ramas, lo que sugiere que siguen el proceso de evolución indicado hasta los puntos D_1 y D_2 a partir de los cuales toman la dirección correspondientes de las ramas que representan la evolución del precipitado de hidroxisal en sal D_2O_1 y D_1D_2 hasta alcanzar en el punto $\alpha = 1$ la fase única de sal.

El α_L que en ambas series toma como valor $\alpha_2 = 0,25$ determina la relación de basicidad (3/1) y por consiguiente la estequiometría del compuesto que pasa este caso es $Cu(C_{10}H_6SO_3)_3 \cdot Cu(OH)_3 \cdot nH_2O$

**VII. HIDROXISALES DE Co (II) Y Cu (II) DE LOS ACIDOS 1,5
NAFTALENDISULFONICOS Y β -NAFTALENSULFONICO**

VII. HIDROXISALES DE Co (II) Y Cu (II) DE LOS ACIDOS 1.5 NAFTALENDISULFONICOS Y β NAFTALENSULFONICO

1. Estequiometría de las hidroxisales formadas en las reacciones de hidrólisis

En los sólidos recogidos, una vez secos y molidos se analizó el contenido en carbono e ión metálico. A partir del contenido en carbono se calculó el porcentaje de anión en la muestra. Los iones OH⁻ se determinaron estableciendo la condición de electroneutralidad y el agua se obtuvo por diferencia a cien en peso.

Los resultados obtenidos son los que para cada una de las series preparadas se describen a continuación.

1.1. Hidroxi 1.5-naftalendisulfonato de Co(II)

Los resultados de los análisis de sólidos en las series preparadas son los siguientes:

SERIE	MUESTRA	% Co	% (C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₄)	% OH	ESTEQUIOMETRIA
A	A ₁ ($\alpha=0,306$)				Hidroxisal + sal
n ₀ =0,2	A ₂ ($\alpha=0,408$)	35,80	33,10	16,72	Co _{5,25} (C ₁₀ H ₆ O ₆ S ₂)(OH) _{8,51} ·5H ₂ O
	A ₃ ($\alpha=0,511$)	36,27	34,70	16,80	Co _{5,08} (C ₁₀ H ₆ O ₆ S ₂)(OH) _{8,32} ·4H ₂ O
	A ₄ ($\alpha=0,613$)	36,40	35,63	16,77	Co _{4,96} (C ₁₀ H ₆ O ₆ S ₂)(OH) _{7,9} ·4H ₂ O
	A ₅ ($\alpha=0,715$)	36,60	37,26	16,69	Co _{4,87} (C ₁₀ H ₆ O ₆ S ₂)(OH) _{7,8} ·3H ₂ O
	A ₆ ($\alpha=0,920$)				Hidróxido

SERIE	MUESTRA	% Co	% (C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆)	% OH	ESTEQUIOMETRIA
B n ₀ =0,25	B ₁ (α=0,317)				Hidroxisal + sal
	B ₂ (α=0,398)				Hidroxisal + sal
	B ₃ (α=0,498)	40,10	39,20	18,42	Co _{4,92} (C ₁₀ H ₆ O ₆ S ₂)(OH) _{7,85} ·2H ₂ O
	B ₄ (α=0,598)	40,6	39,1	18,79	Co _{4,96} (C ₁₀ H ₆ O ₆ S ₂)(OH) _{7,97} ·1H ₂ O
	B ₅ (α=0,697)	40,9	39,3	18,95	Co _{4,98} (C ₁₀ H ₆ O ₆ S ₂)(OH) ₈ ·0,25H ₂ O
	B ₆ (α=0,897)				Hidróxido

1.2. Hidroxi β-naftalensulfonato de Co(II)

Los resultados analíticos de los sólidos obtenidos en la precipitación de la serie así como los productos del proceso de hidrólisis con indicación de las fases existentes y la estequiometría del producto formado en el caso de ser hidroxisal, se recogen seguidamente:

SERIE	MUESTRA	% Co	% (C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆)	% OH	ESTEQUIOMETRIA
H n ₀ =0,096	H ₁ (α=0,287)				sal + hidroxisal
	H ₂ (α=0,382)				sal + hidroxisal
	H ₃ (α=0,478)				sal + hidroxisal
	H ₄ (α=0,574)				sal + hidroxisal
	H ₅ (α=0,730)	33,9	48,6	15,57	Co ₅ (C ₁₀ H ₇ SO ₃) ₂ (OH) ₈ ·0,16H ₂ O
	H ₆ (α=0,792)	34,2	48,9	15,71	Co _{4,91} (C ₁₀ H ₇ SO ₃) ₂ (OH) _{7,91} ·1,25H ₂ O

1.3. Hidroxi 1.5-naftalendisulfonato de Cu(II)

Los resultados analíticos en sólidos de las series precipitadas por hidrólisis heterogénea por el procedimiento inverso y los obtenidos mediante la aplicación de la hidrólisis homogénea (urea como agente precipitante) se recogen en los cuadros siguientes. Al igual que en los puntos anteriores se indican las fases existentes en cada punto de la serie y la estequiometría de la hidroxial cuando se ha obtenido como fase única.

SERIE	MUESTRA	% Cu	% (C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆)	% OH	ESTEQUIOMETRIA
D n ₀ =0,2	D ₁ (α=0,18)	37,71	34,27	16,11	Cu _{5,9} (C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆)(OH) _{7,9} ·3H ₂ O
	D ₂ (α=0,27)	37,3	35,16	16,1	Cu _{4,8} (C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆)(OH) _{7,6} ·3H ₂ O
	D ₃ (α=0,36)	37,3	35,0	16,1	Cu _{4,8} (C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆)(OH) _{7,8} ·2H ₂ O
	D ₄ (α=0,50)	37,6	34,2	16,0	Cu _{4,9} (C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆)(OH) _{7,9} ·3H ₂ O
	D ₅ (α=0,59)	37,7	32,3	16,0	Cu ₅ (C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆)(OH) _{7,9} ·3H ₂ O
	D ₆ (α=0,68)	37,7	32,7	16,2	Cu ₅ (C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆)(OH) _{8,3} ·3,5H ₂ O
	D ₇ (α=0,87)	37,8	33,6	16,24	Cu ₅ (C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆)(OH) _{8,1} ·3H ₂ O

SERIE	MUESTRA	% Co	% (C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆)	% OH	ESTEQUIOMETRIA
U n ₀ =0,3	U ₁ (α=0,31)	39,6	34,5	17,00	Cu ₅ (C ₁₀ H ₇ S ₂ O ₆)(OH) _{8,2} ·2H ₂ O
	U ₂ (α=0,41)	39,52	34,01	17,11	Cu ₅ (C ₁₀ H ₇ S ₂ O ₆)(OH) _{8,6} ·3H ₂ O
	U ₃ (α=0,52)	39,32	33,58	17,05	Cu ₅ (C ₁₀ H ₇ S ₂ O ₆)(OH) _{8,2} ·4H ₂ O
	U ₄ (α=0,62)	41,23	36,67	17,71	Cu ₅ (C ₁₀ H ₇ S ₂ O ₆)(OH) _{8,1} ·2H ₂ O
	U ₅ (α=0,72)	41,44	36,98	17,78	Cu ₅ (C ₁₀ H ₇ S ₂ O ₆)(OH) _{8,1} ·1,6H ₂ O

SERIE	MUESTRA	% Co	% (C ₁₀ H ₇ S ₂ O ₆)	% OH	ESTEQUIOMETRIA
V n ₀ =0,3	V ₁ (α=0,41)	37,48	33,06	16,13	Cu ₅ (C ₁₀ H ₇ S ₂ O ₆)(OH) _{8,7} ·3H ₂ O
	V ₂ (α=0,51)	38,63	33,34	16,70	Cu ₅ (C ₁₀ H ₇ S ₂ O ₆)(OH) _{8,9} ·4H ₂ O
	V ₃ (α=0,62)	37,76	32,87	16,30	Cu ₅ (C ₁₀ H ₇ S ₂ O ₆)(OH) _{8,8} ·3H ₂ O
	V ₄ (α=0,72)	41,92	37,38	17,00	Cu ₅ (C ₁₀ H ₇ S ₂ O ₆)(OH) _{9,1} ·1H ₂ O

1.4. Hidroxi β-naftalensulfonato de Cu(II)

Los resultados de los análisis de sólidos en aguas madres llevan a establecer las siguientes estequiometrías para los productos existentes en el precipitado en cada una de las series efectuadas.

SERIE	MUESTRA	% Cu	% (C ₁₀ H ₇ SO ₃)	% OH	ESTEQUIOMETRIA
C	C ₀ (α=0,101)				Hidroxido + Hidroxisal
	C ₁ (α=0,199)				Hidroxido + Hidroxisal
	C ₂ (α=0,300)	33,09	47,98	13,77	Cu ₂ (C ₁₀ H ₇ SO ₃)(OH) _{3,8} ·0,15H ₂ O
	C ₃ (α=0,39)	33,41	45,07	13,50	Cu ₂ (C ₁₀ H ₇ SO ₃)(OH) _{3,84} ·1,7H ₂ O
	C ₄ (α=0,498)				Hidroxido + Hidroxisal
	C ₅ (α=0,59)				Hidroxido + Hidroxisal
	C ₆ (α=0,7)				Hidroxido + Hidroxisal

SERIE	MUESTRA	% Cu	% (C ₁₀ H ₇ SO ₃)	% OH	ESTEQUIOMETRIA
T	T ₁ (α=0,21)				Hidroxido + sal
	T ₂ (α=0,32)	31,8	49,86	12,93	Cu _{2,07} (C ₁₀ H ₇ SO ₃)(OH) _{3,16} ·1H ₂ O
	T ₃ (α=0,42)	32,00	49,75	12,98	Cu _{2,17} (C ₁₀ H ₇ SO ₃)(OH) _{3,2} ·1H ₂ O
	T ₄ (α=0,53)	34,19	51,14	14,00	Cu _{2,17} (C ₁₀ H ₇ SO ₃)(OH) _{3,35} ·1,5H ₂ O
	T ₅ (α=0,65)				Hidroxido + sal
	T ₆ (α=0,73)				Hidroxido + sal

2. Descomposición térmica

Se ha realizado la descomposición térmica de las diferentes hidroxisales obtenidas con el fin de, por un lado, confirmar la estequiometría previamente deducida y, por otro, comprobar la estabilidad térmica de dichos compuestos.

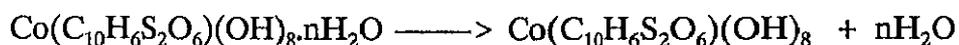
2.1. Hidroxisal del 1.5 Naftalendisulfonato de Cobalto(II).

El calentamiento de la muestra se ha llevado a efecto en una termobalanza Stanton 780S citada en el capítulo de técnicas experimentales, a una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto. Las experiencias se realizaron en atmósfera inerte de N₂, con un flujo de paso de 50 ml/minuto, y también en atmósfera estática de aire. El calentamiento se efectuó entre temperatura ambiente y 1000°C.

Los diagramas de rayos X de los cortes efectuados en el calentamiento se llevaron a cabo, al igual que en todos los casos, por el método del polvo cristalino.

La figura VII.1 recoge la gráfica correspondiente al proceso de

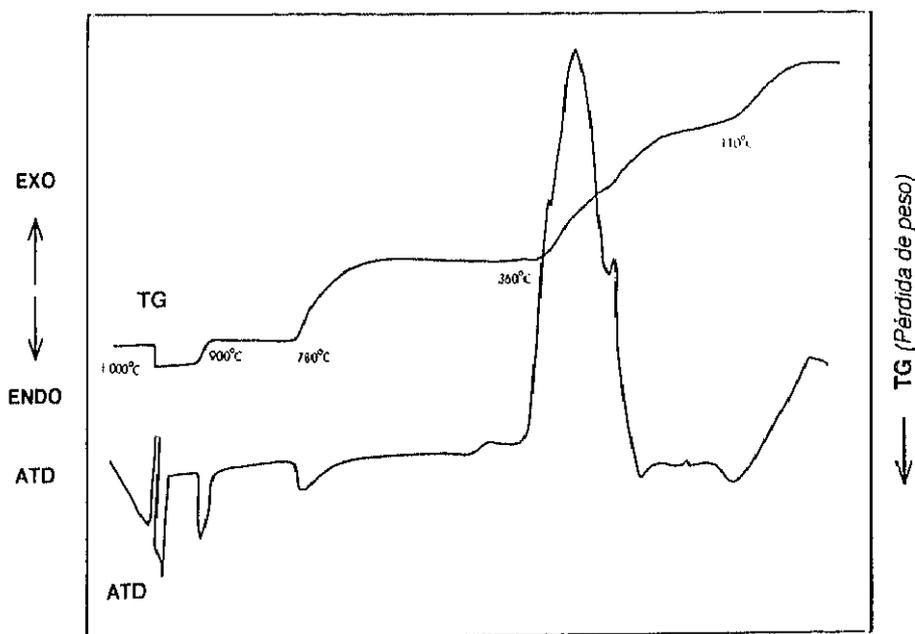
descomposición térmica en atmósfera estática de aire del hidroxil.5naftalendisulfonato de cobalto. De la observación de la figura se puede inferir cuales son los procesos que tienen lugar durante el calentamiento del compuesto. En primer término ocurre la deshidratación de la hidroxisal en un tramo de temperaturas situado entre temperatura ambiente y los 110°C. La reacción que tiene lugar en este proceso es:



El porcentaje experimental de pérdida de peso en este tramo se encuentra en el 9.06% lo que expresa una pérdida aproximada de cuatro moléculas de agua, dato coincidente con el obtenido por el análisis químico de esta hidroxisal.

Desde los 110°C hasta los 360°C, aparece en la gráfica de T.G. una fuerte pérdida de peso coincidente con un marcado efecto exotérmico en la gráfica de A.T.D. Ambos efectos son debidos a la deshidroxilación de la hidroxisal y a la combustión del grupo orgánico, fenómenos no diferenciables en este caso.

FIGURA VII.1.
T.G. y A.T.D. del hidroxinaftalendisulfonato de Cobalto
 $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



La reacción que tiene lugar en esta fase de la descomposición térmica es:



La pérdida de peso calculada equivale porcentualmente al 23.23 %, valor que se ajusta bastante bien al experimental medido en la gráfica de T.G, 23.65 %.

El estudio por Rayos X del producto resultante de un corte efectuado a 370°C, muestra un diagrama en el que existe una mezcla de sulfato de cobalto (ASTM 14-309) y Co_3O_4 (ASTM 9-418).

Con posterioridad a esta temperatura, el sulfato de cobalto se transforma,

hacia los 800°C, en Co_3O_4 .

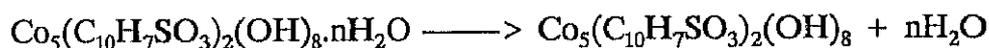
Finalmente, entre 900°C y 927°C, aparece como fase única el óxido de cobalto CoO (ASTM 9-402) permaneciendo inalterado hasta 1000°C, temperatura final del tratamiento.

2.2. Hidroxisal del β -Naftalensulfonato de Cobalto(II).

El análisis térmico gravimétrico se llevó a cabo únicamente en corriente de N_2 . El tratamiento efectuado se realizó hasta los 700°C, procediéndose a realizar descomposiciones parciales para caracterizar los residuos de las transformaciones ocurrida en la hidroxisal, mediante difracción de rayos X.

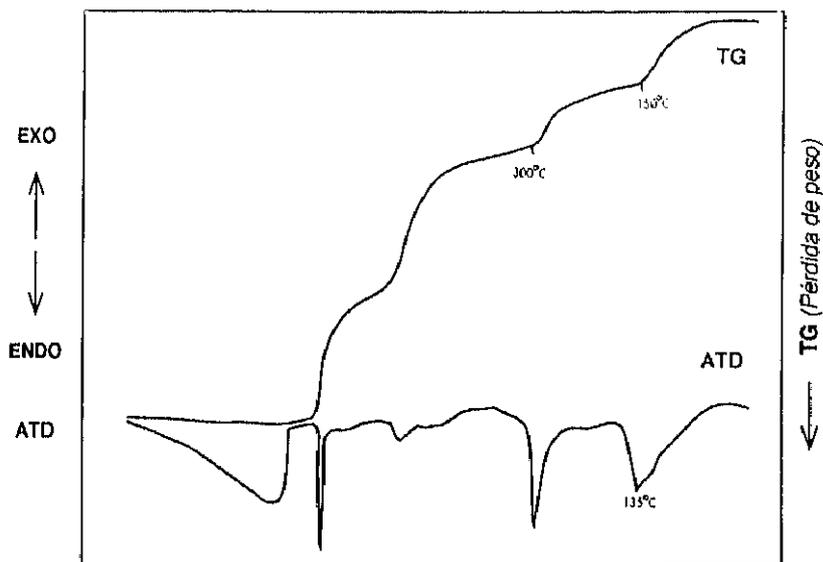
En la figura VII.2 se muestra la gráfica obtenida en estas experiencias.

Las moléculas de agua retenidas en la muestra, que según hemos visto en el punto 7.1, es un número variable, se pierden hasta los 150°C, donde encontramos la hidroxisal anhidra. La reacción que tiene lugar es:

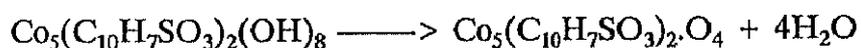


La pérdida porcentual de masa calculada para esta muestra es del 8.1%. La calculada para una hidroxisal que tuviera cuatro moléculas de agua es de 7.8%. Lo que lleva a la consideración de que durante este primer escalón se efectúa una deshidratación equivalente a las cuatro moléculas de agua de la hidroxisal en estudio. En el A.T.D. este proceso está recogido por el efecto endotérmico reflejado por el pico existente a 135°C.

FIGURA VII.2
T.G. y A.T.D. del β-naftalensulfonato de cobalto
 $\text{Co}_5(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Entre 150°C y 300°C se descompone la hidroxisal anhidra. Los cálculos realizados a partir de la variación de masa observada en el T.G. podrían conducir a establecer la siguiente reacción



El porcentaje de pérdida de masa experimental, es de 7.8%, frente a una variación porcentual de 7.3%, para el caso de la pérdida de cuatro moléculas de agua y formación de la oxisal. La formación de éste compuesto no se pudo comprobar, ya que el residuo obtenidos a esta temperatura resultó ser amorfo a los rayos X.

A partir de los 460°C, y hasta 600°C se produce la lenta descomposición del grupo orgánico, siendo el residuo a 700°C una mezcla compuesta por CoSO_4 (ASTM 14-309), Co_3O_4 (ASTM 9-418) y C elemental.

2.3. Hidroxisal del 1,5 Naftalendisulfonato de Cobre(II)

En este caso la hidroxisal obtenida responde a la fórmula $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con un contenido en agua próximo a las seis moléculas de agua por fórmula variable de una muestra a otra.

Los termogramas realizados en atmósfera de aire, hechos a varias muestras como en todos los casos anteriores, y de los que se recoge una de ellos en la figura VII.3, responden al siguiente proceso:

El compuesto es estable entre temperatura ambiente y 80°C.

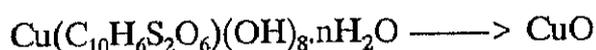
Pérdida de peso entre los 80°C y 190°C, que se atribuye a la deshidratación de la muestra y se refleja en la curva de A.T.D. como un pico endotérmico.

De acuerdo con la variación de masa experimental (12.5%), el compuesto tendría seis moléculas de agua por peso fórmula (variación teórica 12.7%).

La descomposición total del compuesto tiene lugar entre 280°C y 300°C originando una mezcla de óxido CuO (ASTM 5-0661) y CuSO_4 (ASTM 15-775).

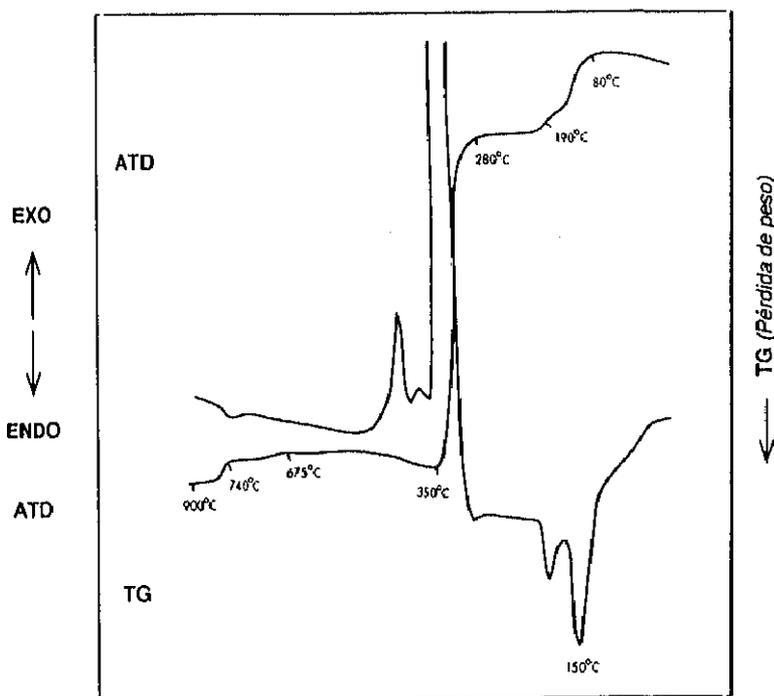
Entre 650°C y 740°C se produce la descomposición del sulfato siendo el residuo final de esta etapa el óxido de cobre CuO (ASTM 5-0661).

La pérdida de peso total encontrada experimentalmente es del 46.87%, mientras que la pérdida teórica correspondiente a la reacción



es del 46.87%.

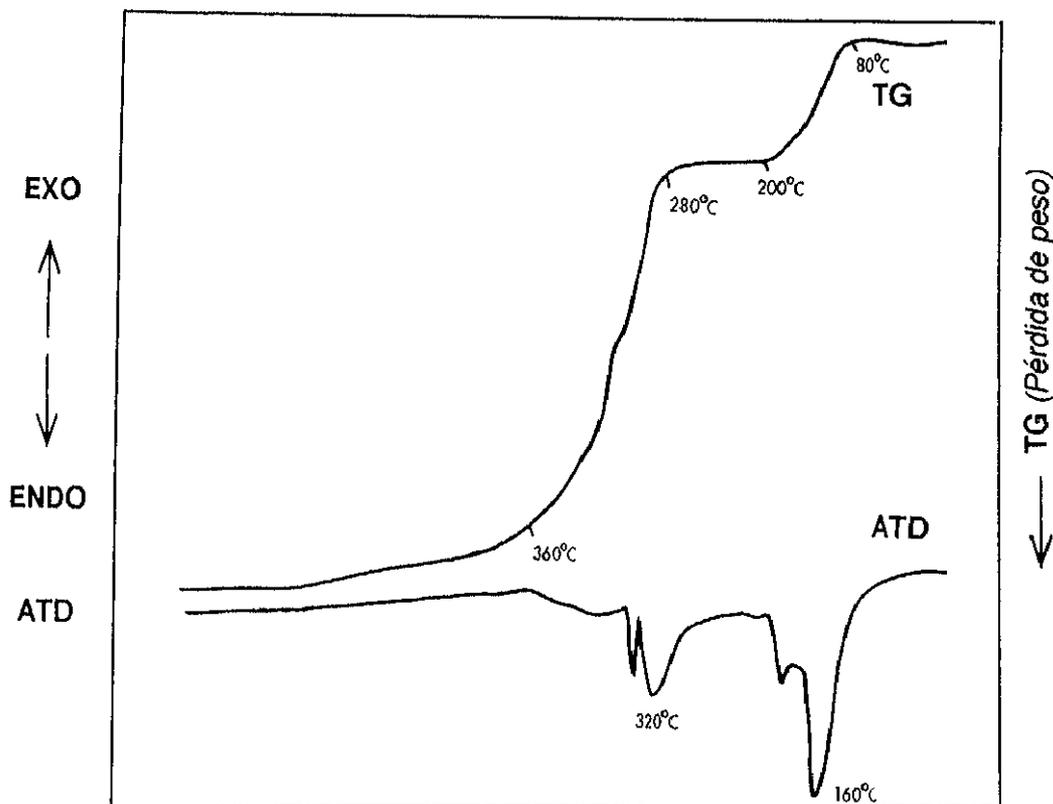
FIGURA VII.3
T.G. y A.T.D. del hidroxinaftalendisulfonato de Cobre
 $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



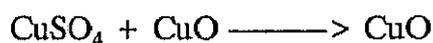
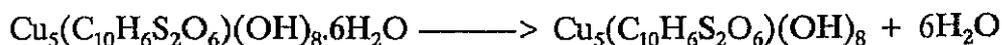
Esta segunda parte de la descomposición no se da en un solo paso, ya que la sal anhidra resultante de la deshidratación es estable hasta 180°C, instante en el cual comienza la deshidroxilación de la muestra, efecto que si bien es típicamente endotérmico no se aprecia en el A.T.D. debido a la superposición del efecto exotérmico de la combustión del anión que se produce casi simultáneamente. El compuesto que se origina en la deshidroxilación es tan inestable que se descompone casi de inmediato por transformación del anión, originando como residuo final una mezcla de CuSO_4 (ASTM 15-775) y Cu_2O (ASTM 5-0667) claramente identificables por difracción de rayos X a una temperatura cercana a los 350°C.

En la figura VII.4 se recoge el proceso de demolición térmica del mismo compuesto en atmósfera de N₂ y puede observarse con claridad en el A.T.D. el efecto endotérmico producido por la deshidroxilación, y correspondiéndose con él la pérdida de peso producida por este efecto juntamente con la descomposición por transformación del anión. El residuo final en este caso es Cu metálico (ASTM 4-0836).

FIGURA VII.4
T.G. y A.T.D. en atmósfera de N₂ del hidroxinaftalendisulfonato de Cobre
 $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



La secuencia de las reacciones que tienen lugar en el proceso es la siguiente;



El valor de ΔH en la deshidratación, determinado por D.S.C., es de 45.02 kJ por mol de agua desprendida.

2.4. Hidroxisal del β -Naftalensulfonato de Cobre(II).

La figura VII.5 muestra simultaneamente las curvas de T.G. y A.T.D. del $\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)(\text{OH})_3$ en atmósfera de N_2 .

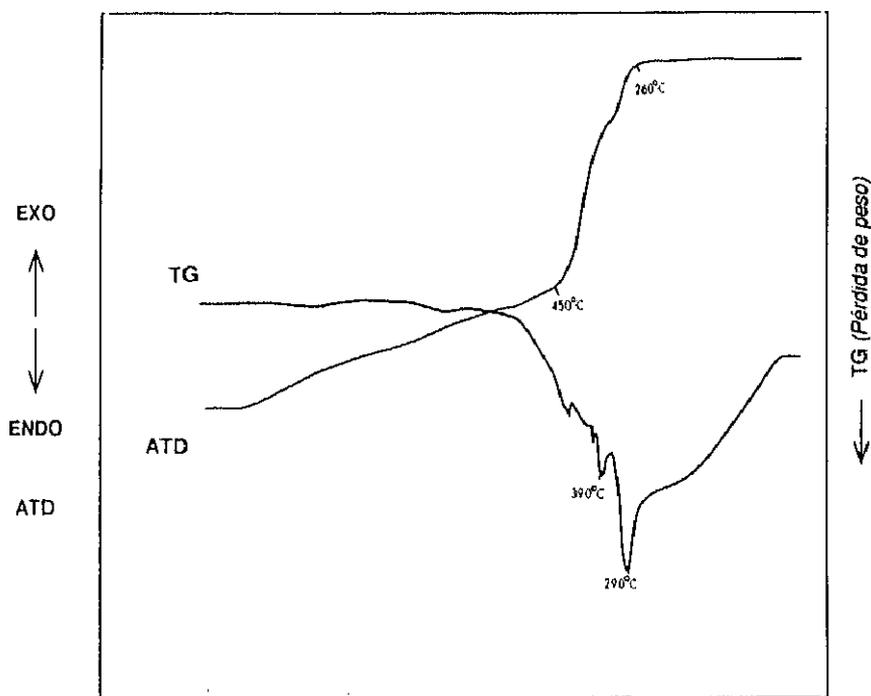
Se observa que la hidroxisal formada es en este caso anhidra, puesto que la muestra permanece estable desde la temperatura ambiente hasta los 260°C. Desde esta temperatura y hasta los 450°C, tiene lugar la descomposición del compuesto obteniéndose como residuo final de la experiencia Cu metálico (ASTM 4-0836).

El T.G. nos indica una pérdida de peso con una inflexión alrededor de los 300°C pero sin que exista una clara definición que suponga una estabilidad en el proceso. Según esto, se podría suponer que, en primer lugar existiría el fenómeno de la deshidroxilación de la hidroxisal mediante la pérdida de los OH en forma de agua, seguida inmediatamente de la

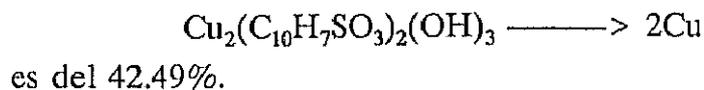
descomposición del grupo orgánico. Con esto puede crearse una atmósfera reductora que permite la formación de cobre metálico.

Ambas transformaciones se registran en el A.T.D., la deshidroxilación por un pico endotérmico a 290°C, y la demolición del grupo orgánico con otro efecto endotérmico simultáneo y más ancho asociado al de la deshidroxilación a 390°C.

FIGURA VII.5
T.G. y A.T.D. del β -naftalensulfonato de Cobre
 $\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2(\text{OH})_3$



La pérdida de peso total a la temperatura final de la experiencia es del 42.6% y la calculada para el proceso



3. Espectroscopía infrarroja

En general, y como es de esperar, todas las hidroxisales presentadas en esta Memoria tienen un espectro similar que a su vez son similares a los de las sales correspondientes. Todas presentan, además de las vibraciones del anillo naftalénico, las bandas propias del grupo sulfónico:

-La zona de deformaciones (simétrica y asimétrica) del grupo SO_3 entre 300 y 660 cm^{-1} .

-La zona de tensión S-C, en los alrededores de 600 a 900 cm^{-1} .

-La zona de tensiones de enlace S-O entre 1000 y 1300 cm^{-1} .

-Las vibraciones y deformaciones internas del anillo así como las correspondientes a los dobles enlace conjugados $\text{C}=\text{C}$, en el entorno de 1200 a 1600 cm^{-1} .

-Y, como es lógico, en las inmediaciones de 3500 cm^{-1} en todas aparecen las bandas de tensión de los OH no asociados, característicos de las hidroxisales.

A continuación se recogen los espectros y las asignaciones de frecuencias de cada una de las hidroxisales obtenidas.

3.1. Hidroxi 1.5naftalendisulfonato de cobalto

En el espectro se pueden distinguir varias zonas claramente diferenciadas:

Por una parte, la correspondiente a las deformaciones o flexiones de los ángulos de enlace SO_3 (torsión, flexión simétrica y flexión asimétrica) que aparece en la zona más baja del espectro -entre 400 y 600 cm^{-1} .

En segundo lugar, se observa la zona correspondiente a las vibraciones originadas por las sustituciones en el anillo - entre las que destacan las asignables a la tensión S-C -, entre 600 y 900 cm^{-1} .

La zona más característica es la que se encuentra entre 1000 y 1300 cm^{-1} , que corresponde a las tensiones de enlace S-O del grupo sulfónico. Dichas vibraciones están distribuidas en dos grupos: las vibraciones resultantes de los desdoblamientos que por efectos de sólido tienen lugar en la tensión simétrica del SO_3 , y las correspondientes a los desdoblamientos de la tensión asimétrica.

Entre 1250 y 1600 cm^{-1} se muestran las rocking H-anillo así como las correspondientes a los dobles enlaces C=C del anillo.

En el entorno de los 1650 cm^{-1} , aparece la flexión y deformación O-H correspondiente, tanto a los grupos OH del agua como a los aniones de la hidroxisal.

No se aprecia con claridad ningún sobretono ni bandas de combinación en la zona de 2000-2500 cm^{-1} , que es la que correspondería en su caso, y a continuación puede verse en forma de banda ancha, la presencia de las tensiones OH entre 3200 y 3600 cm^{-1} . Las tensiones C-H aparecen con una intensidad muy débil como hombros al principio de la banda de OH.

La tabla VII.1 recoge las asignaciones encontradas para el hidroxil 1.5naftalendisulfonato de Cobalto, cuyo espectro se muestra en la Figura VII.4.

TABLA VII.1

Asignación de frecuencias en el espectro infrarrojo de $\text{Co}_5(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

FRECUENCIA (cm^{-1})	ASIGNACIÓN
435	Torsión SO_3
521	deformación simétrica SO_3 •
567	deformación asimétrica SO_3
610 663	Sustitución en el anillo
769 794	Tensión S-C
1037	Tensión simétrica SO_3
1158 1177 1207 1237	Tensión asimétrica SO_3
1500	Tensión C=C (anillo)
1638	deformación O-H (H_2O)
2852	Tensión simétrica C-H
2921	Tensión asimétrica C-H
3288	Tensión O-H (H_2O)
3449	Tensión OH (no asociados)

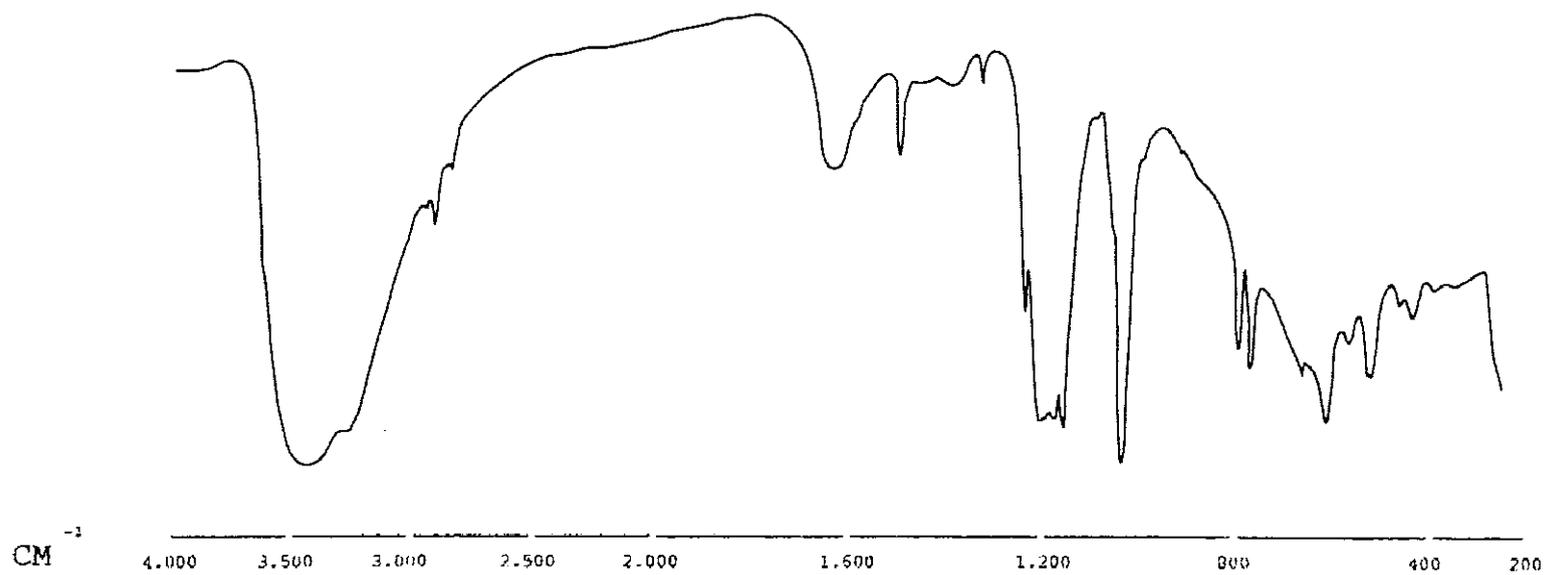
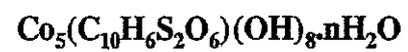


FIGURA VII.1

Espectro en el infrarrojo del 1.5 hidroxinaftalendisulfonato de Cobalto



3.2. Hidroxi 1.5naftalendisulfonato 1.5 De cobre

La figura VII.2 muestra el espectro de infrarrojo entre 200 y 4000 cm^{-1} de este compuesto, y en la tabla VII.2 se recoge la asignación de frecuencias.

La zona correspondiente a la tensión asimétrica del SO_3 presenta dos bandas anchas claramente separadas - a diferencia de lo que ocurre en la hidroxisal de cobalto- que, además presentan algún hombro indicando que no son bandas simples sino resultantes de solapamientos, lo que puede implicar una mayor deformación del grupo sulfónico en el compuesto de cobre que en el de cobalto (hecho habitual en muchos compuestos debido al efecto Jahn-Teller), lo que supone una reducción en la simetría.

TABLA VII.2

Asignación de frecuencias en el espectro infrarrojo del $\text{Co}_5(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6)(\text{OH})_8$

FRECUENCIA	ASIGNACION
326 353	deformación C-S-O
429	Torsión SO ₃
500 518 530	deformación asimétrica SO ₃
556	deformación simétrica SO ₃
639	pw H ₂ O o quizás bandas de sustitución en el anillo
777	Tensión S-C
827 890	Sustitución en el anillo + pr H ₂ O
960 973	d C-H
1036	Tensión simétrica SO ₃
1152 1211	Tensión asimétrica SO ₃
1345	deformación C-H
1422 1437	Tensión C=C (anillo)
1625	deformación O-H (H ₂ O)
2000-2500	Sobretonos + bandas de combinación de los = del anillo
2948	Tensión simétrica C-H
3028	Tensión asimétrica C-H
3441	Tensión O-H (H ₂ O)
3502	Tensión O-H (hidroxial)

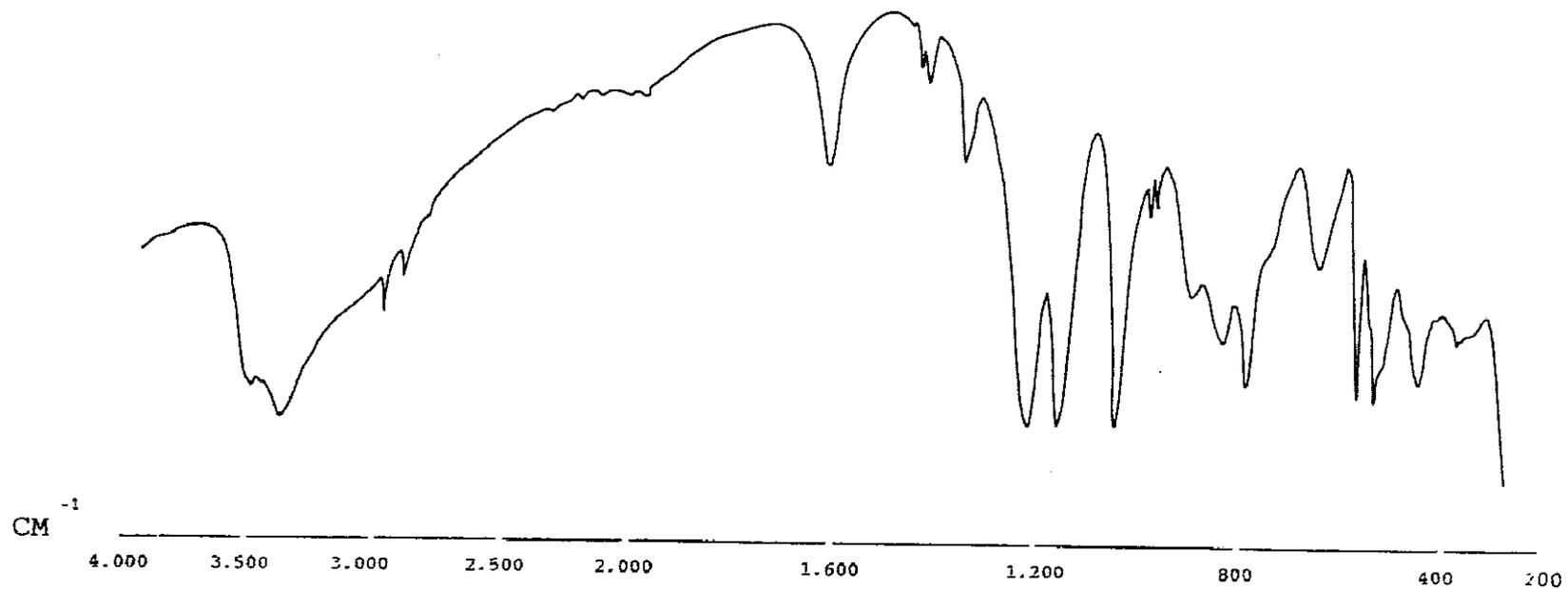
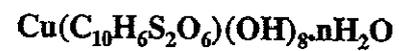


FIGURA VII.2

Espectro en el infrarrojo del hidroxido 1.5naftalendisulfonato de Cobre



3.3. Hidroxi β naftalensulfonato de cobre

Como en el caso de las hidroxisales con el anión 1.5, el espectro del compuesto de cobre presenta una mayor resolución que el de Cobalto (bandas más estrechas y mejor separadas).

Por otra parte, en comparación con el anión disulfónico 1.5, las bandas de sustitución en el anillo ($600-700\text{ cm}^{-1}$) y las bandas de flexión y rocking H-anillo presentan una estructura más compleja como corresponde a la menor simetría intrínseca del anión beta.

En la figura VII.3 se expone el espectro IR del β naftalensulfonato de Cobre, cuyas asignaciones se muestran en la tabla VII.3.

TABLA VII.3

Asignación de frecuencias en el espectro del $\text{C}_0_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)\cdot(\text{OH})_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$

FRECUENCIAS	ASIGNACION
358	deformación C-S-O
425	Torsión SO_3
479 500	deformación simétrica SO_3
548 578	deformación asimétrica SO_3
618 640 665 687 820	Bandas de sustitución en el anillo
739	Tensión S-C
862 902 920 943 965	Rocking C-H
1039 1101	Tensión simétrica SO_3
1135 1151 1160 1215	Tensión asimétrica SO_3
1270 1352	deformación C-H
1502 1593	Tensión C=C
3051	Tensión C-H
3457	Tensión O-H

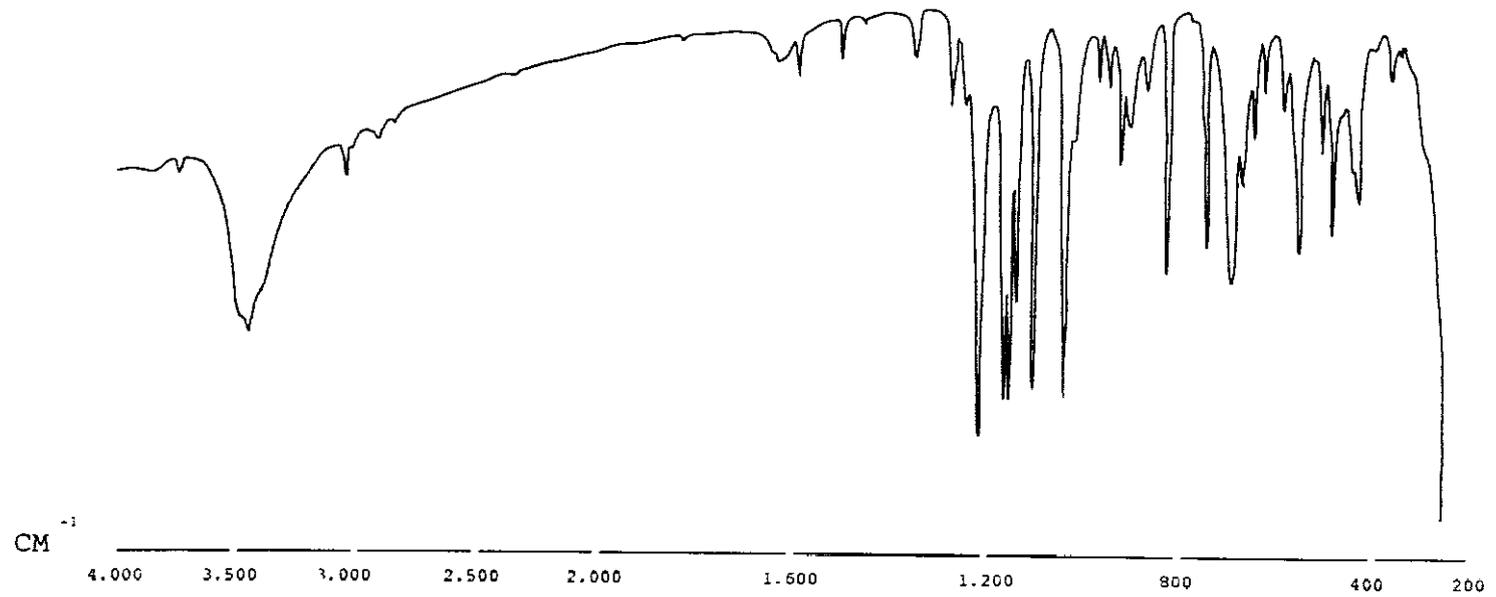


FIGURA VII.3
Espectro en el infrarrojo del β -hidroxinaftalensulfonato de Cobre
 $\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)(\text{OH})_3$.

3.4. Hidroxi-β-naftalensulfoato de cobalto

El espectro infrarrojo de este compuesto, al igual que los anteriores, muestra las bandas propias del grupo sulfónico y del anillo naftalénico, como la muestran la figura VII.4 y la tabla VII.4 en la que se indican las asignaciones correspondientes.

TABLA VII.4

Asignación de frecuencias en el espectro infrarrojo del $\text{Co}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

FRECUENCIAS	ASIGNACION
435	Torsión SO_3
518	ds SO_3
565	da SO_3
624 645 684 818	Bandas de sustitución en el anillo
752	Tensión S-C
862 902 940	Rocking C-H
1034 1097	Tensión s SO_3
1135 1179	Tensión a SO_3
1270 1343	d C-H
1502 1593	Tensión C=C
1627	d O-H (H_2O)
2920 3051	Tensión C-H
3449	Tensión O-H

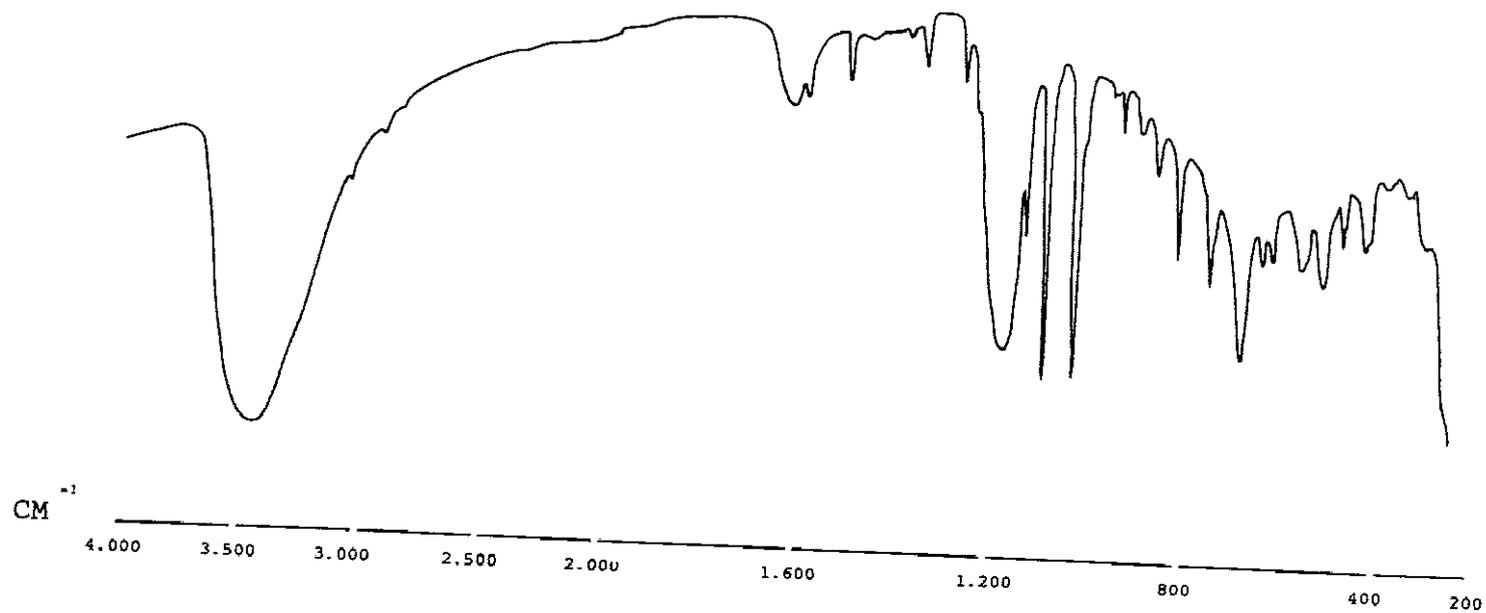
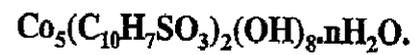


FIGURA VII.4

Espectro en el infrarrojo del β -hidroxinaftalensulfonato de Cobalto



4. Difracción de rayos X

4.1. Método del polvo cristalino

a) Hidroxinaftalen sulforato de cobalto.

Este método pone de manifiesto que el 1.5 naftalensudisulfonato de cobalto cuando se hidrilita, da lugar a la formación de una única hidroxisal, que según se ha indicado anteriormente, responde a la fórmula $\text{Co}_5(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot (\text{OH})_8$ es decir con una relación hidróxido/sal de 4/1.

En los diagramas de rayos X de todos los puntos de la serie A, se encuentra que para valores de $\alpha \geq 0.8$ los diagramas son todos idénticos y deferentes de la sal de partida así como del hidróxido de cobalto. Dicho diagrama Figura VII.5 es característico de las hidroxisales que forman los sulfonatos en general, (cuando los valores de α son superiores a 0.8 los diagramas de rayos X dan el correspondientes al $\text{Co}(\text{OH})_2$ (ficha 3-013 ASTM).

Para la serie B, en los valores de $\alpha = 0.3$ y 0.4 junto con las líneas de la hidroxisal, aparecen líneas de la sal neutra hechos que confirma los resultados expuesto con anterioridad. Para $\alpha = 0.5$ y 0.6 se muestran únicamente las líneas de la hidroxisal, y para valores superiores de α , se muestra mezclada con las del hidróxido de cobalto (ficha 3-0913 ASTM), (Figura VII.6)

La asignación de los índices de Miller se ha llevado a cabo utilizando los metodos ya citados. La tabla VII.5 da cuenta de los resultados obtenidos para dicha asignación.

El hidroxí-1.5-naftalendisulfonato de cobalto pertenece al sistema ortorrómbico, siendo sus parámetros cristalinos:

a = 15.167 (2)
b = 5.044 (1)
c = 3.912 (1)
 $\beta = 90$
volumen = 299.34 Å

FIGURA VII.5

Difractograma de rayos X de la serie A del $\text{Co}_5(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot (\text{OH})_8$

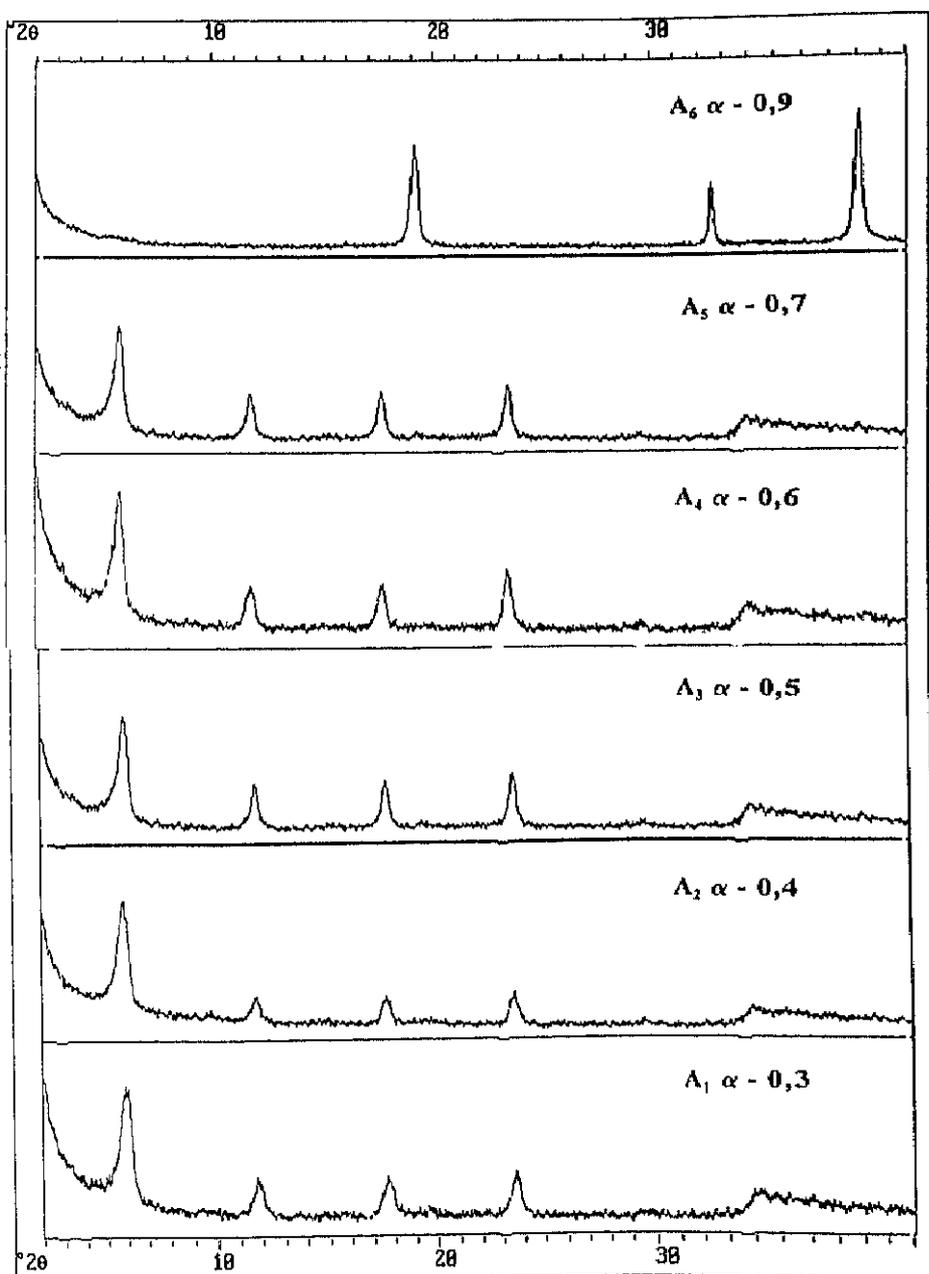


FIGURA VII.6

Difractograma de rayos X de la serie B en $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot (\text{OH})_8$

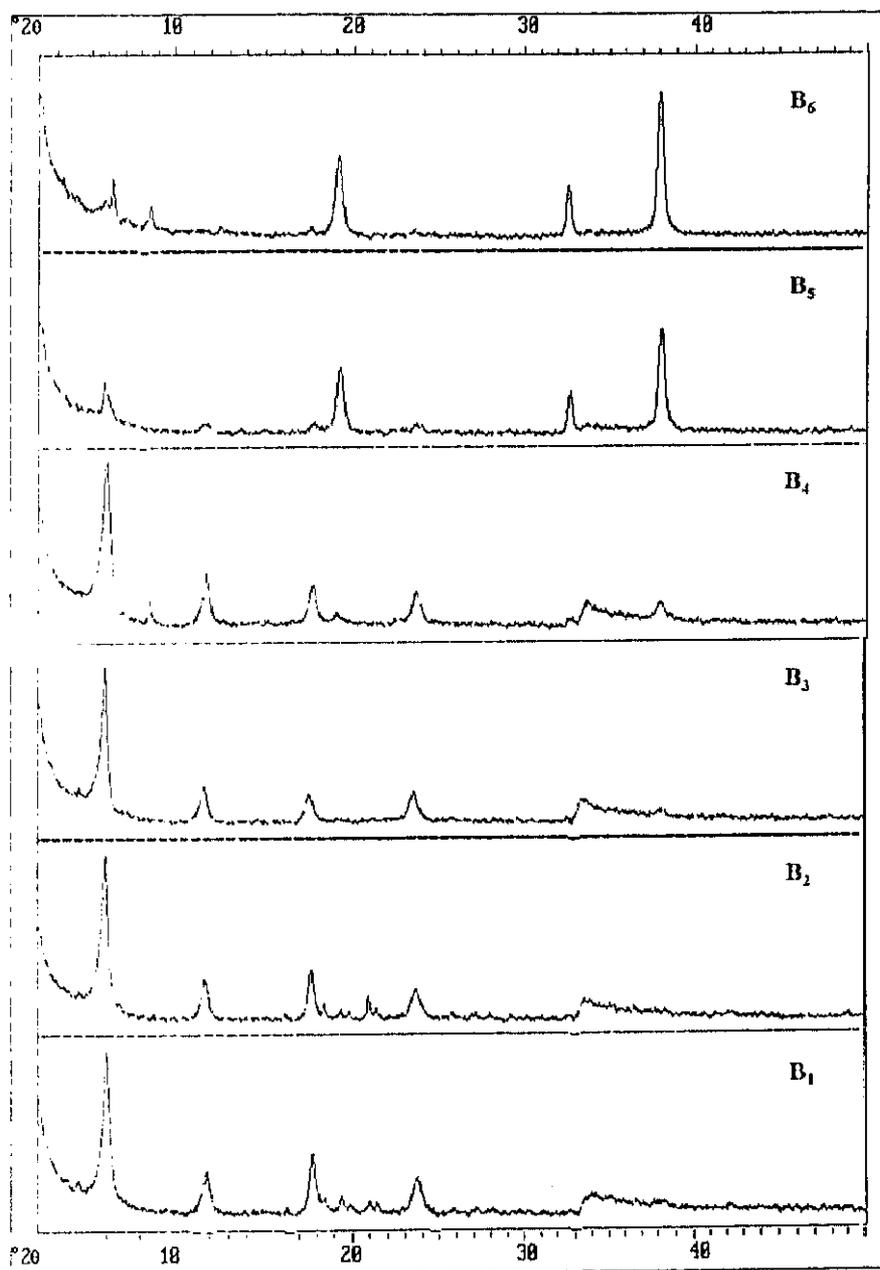


TABLA VII.5
Resultados de difracción de rayos X de la
hidroxi 1.5 naftalendisulfonato de cobalto

Nº	d. obs.	d. calc.	h	k	l
1	15.167	15.153	1	0	0
2	7.583	7.601	2	0	0
3	5.055	5.052	3	0	0
4	3.788	3.788	1	0	1
5	2.637	2.637	3	1	1

b) Hidroxi β naftalensulfonato de cobalto

Esta hidroxial preparada por hidrólisis directa del β naftalensulfonato de cobalto muestra en los puntos de la serie correspondientes a valores del grado de hidrólisis comprendidos entre $\alpha = 0,28$ a $0,57$, una mezcla de sal e hidroxial lo cual viene a confirmar lo expuesto en el punto correspondiente a la preparación de los productos de hidrólisis de esta sal neutra (apartado VI de esta memoria), debido a que por la poca solubilidad de la sal deben coexistir ambas fases hasta alcanzar el producto de solubilidad de la hidroxial, hecho que ocurre en la experiencia seriada se pone de manifiesto para los puntos $0,7$ y $0,8$ del grado de hidrólisis.

En la figura VII.6, se muestra el diagrama de rayos X del hidroxi β naftalensulfonato de cobalto, al cual se le han asignado los índices de Miller por el método Treor 4 seguido del correspondiente refinamiento por el método de mínimos cuadrados Lsucre.

Los resultados de dicha asignación, así como los parámetros cristalinos

se muestran en la Tabla VII.6. El compuesto presenta una simetría ortorrómbica, siendo sus parámetros:

$$a = 18.043 (2) \text{ \AA}$$

$$b = 12.063 (4) \text{ \AA}$$

$$c = 5.748 (1) \text{ \AA}$$

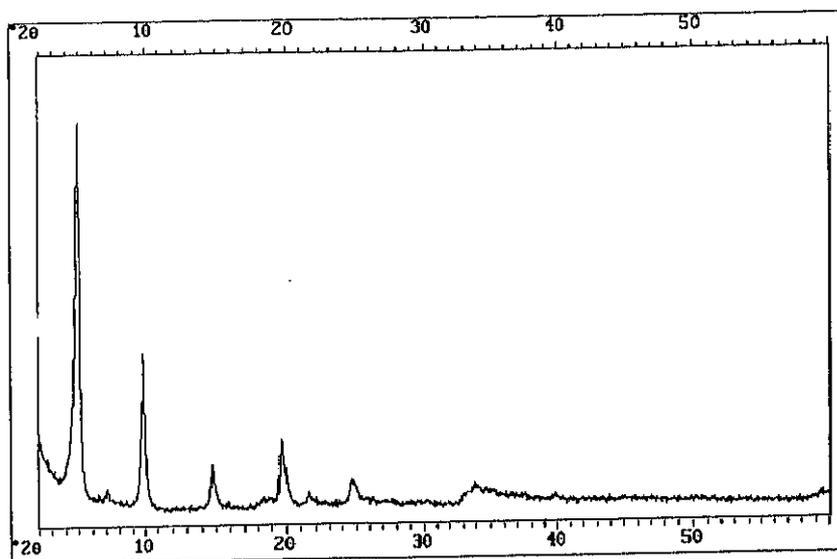
$$\beta = 90^\circ$$

El volumen de la celdilla unidad es $V = 1318,0 (4) \text{ \AA}^3$.

TABLA VII.6
Resultados de difracción de rayos X del
hidroxi β naftalensulfonato de cobalto

Nº	d. obs.	d. calc.	h	k	l
1	18.030	18.043	1	0	0
2	10.380	10.349	1	1	0
3	9.020	9.021	2	0	0
4	6.010	6.014	3	0	0
5	4.510	4.511	4	0	0
6	4.100	4.101	1	3	0
7	3.610	3.608	5	0	0
8	2.650	2.650	2	4	1

FIGURA VII.6
Difractograma de rayos X del
hidroxi β naftalensulfonato de cobalto



c) Hidroxi β naftalensulfonato de Cu

El procedimiento de obtención de esta hidroxisal ha sido el requerido por el método que hemos venido en llamar inverso, preparándose dos series C y T de concentraciones iniciales (n_0) superiores a la solubilidad de la sal neutra (n_{0s}).

En las series "C" los puntos inferiores de la misma correspondientes a valores del grado de hidrólisis (α) situados entre 0,1 y 0,2 presentan mezclas de fases de hidroxido e hidroxisal; los valores correspondidos entre $\alpha = 0,3$ y $\alpha = 0,4$ muestran una sola fase de hidroxisal y para puntos de hidrólisis superiores (0,6 y 0,7) la hidroxisal está mezclada con sal neutra, tal y como corresponde a un proceso de evolución de la sal básica cuando la sal neutra es poco soluble y la concentración inicial tiene valores $n_0 > n_{0s}$.

La serie "T" presenta un proceso semejante al anterior, si bien en ella

se ha obtenido una fase única de hidroxisal para el valor de α próximo al 0,5.

La figura VII.7 muestra el difractograma de rayos X correspondiente a un valor de α en el que existe como fase única la hidroxisal. Para este difractograma se ha realizado la asignación de índices por el método Treor 4 y refinado por el método Lsucre.

En la Tabla VII.7 se presentan dichos resultados.

TABLA VII.7
Resultados de difracción de rayos X del hidroxil β naftalensulfonato de Cu

Nº	d. obs.	d. calc.	h	k	l
1	7.640	7.634	2	0	0
2	5.105	5.108	-2	0	1
3	4.530	4.525	2	0	1
4	4.240	4.244	3	1	0
5	3.820	3.817	4	0	0
6	3.440	3.439	4	0	1
7	3.270	3.261	0	2	1
8	3.050	3.053	5	0	0
9	2.840	2.838	5	1	0
10	2.790	2.789	-3	0	2
11	2.666	2.667	3	2	1
12	2.620	2.662	3	1	2
13	2.610	2.609	5	0	1
14	2.500	2.499	3	0	2
15	2.430	2.430	2	3	0
16	2.260	2.258	-3	2	2
17	2.170	2.170	4	1	2
18	1.690	1.689	-9	0	1

Las constantes cristalográficas de este compuesto son las siguientes:

$$a = 15.386 (2) \text{ \AA}$$

$$b = 7.691 (1) \text{ \AA}$$

$$c = 6.199 (1) \text{ \AA}$$

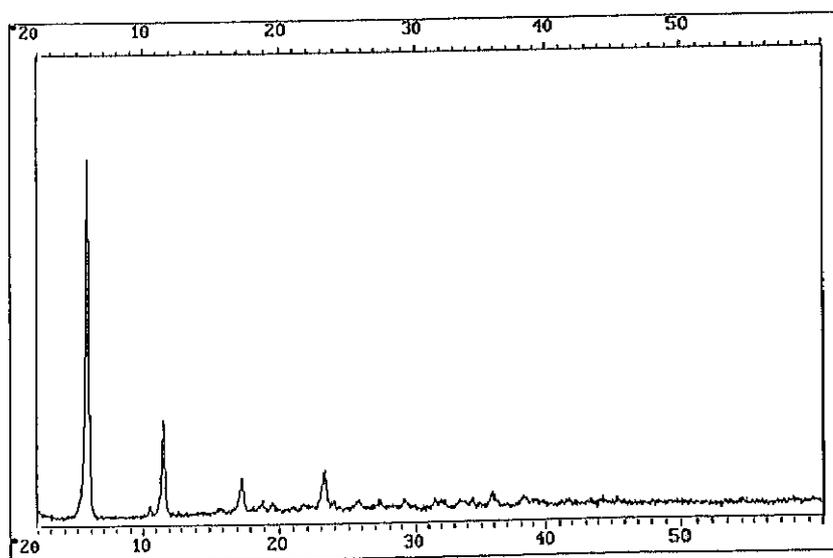
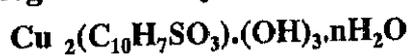
$$\beta = 97,5^\circ$$

Volumen de la celdilla $V = 728,06 \text{ \AA}^3$

Sistema cristalográfico monoclinico.

FIGURA VII.7

Difractograma de rayos X de la hidroxisal



4.2. Método del cristal único

Como ya hemos indicado en el capítulo VI de esta Memoria sobre preparación de hidroxisales, en el caso del compuesto hidroxil.5naftalendisulfonato de Cu, se ha realizado el proceso de obtención de la sal básica mediante el procedimiento de hidrólisis homogénea, consistente en efectuar la misma con urea como agente precipitante, al objeto de obtener monocristales y así determinar la estructura cristalina del compuesto.

No obstante antes de encontrar un monocristal ya habíamos procedido a realizar estudios de difracción de rayos X por el método de polvo. Los difractogramas correspondientes a todas las series preparadas para los grados de hidrólisis en los que debe existir como fase única la hidroxisal son semejantes entre si e idénticos al diagrama de polvo que presente el compuesto cristalino preparado con urea.

El tratamiento de la sal $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con urea nos permitió obtener una monocristal de hábito prismático y dimensiones (en mm.) 0,15x0,15x0,20. La estructura ha sido resuelta por difracción de rayos X, sobre monocristal utilizando métodos de Patterson y método directo y se ha refinado por métodos de mínimos cuadrados de matriz completa.

El resultado muestra un compuesto con simetría triclínica grupo espacial P1, cuyos datos cristalográficos experimentales y de resolución figuran en la Tabla VII.8.

Los datos correspondientes a las coordenadas atómicas y parámetros teóricos U_{eq} se recogen en la Tabla VII.9. Igualmente en la Tabla VII.10 estan expuestos los datos correspondientes a las distancias interatómicas.

Esta estructura está formada por el 1.5 naftalendisulfónico centro simétrico, tres posiciones del metal cristalográficamente distintos, cuatro

grupos hidroxilicos y tres moléculas de agua.

El Cu₁ está en el centro de inversión (0,0,0), los Cu₂ y Cu₃ en posiciones generales.

Los oxígenos procedentes de grupos hidroxilicos y el oxígeno de una molécula de agua (O₄) forman la coordinación de los átomos de cobre que constituyen poliedros unidos a los oxígenos del 1.5 naftalendisulfonato por enlaces de hidrógeno.

TABLA VII.8

Datos cristalográficos experimentales de resolución y refinamiento de estructura del hidroxí 1.5naftalendisulfonato de cobre

DATOS CRISTALOGRAFICOS	
* Fórmula	[C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆ Cu].4[Cu(OH) ₂ H ₂ O
* Hábito cristalino	Prismas transparentes azules
* Simetría	Triclínico
* Grupo espacial	P-1
* Determinación celdilla Unidad	Mínimos cuadrados a partir de 52 reflexiones
* Dimensiones celdilla Unidad	5.465(2); 8.097(8); 14.426(3) 95.11 (3) 98.34 (2) 107.34 (3) ^o
* Empaquetamiento	
- Volumen	597,0 (8)
- Z	1
- Densidad	2.359
- F (0 0 0)	423
DATOS EXPERIMENTALES	
* Técnica	Difractómetro Phillips P ω 1100 Monocromador grafito, Nonius C10 ⁴
* Radiación	MoK α
* N ^o de reflexiones independientes	3474
* N ^o de reflexiones observadas	2575
* Rango de hkl	-7 < h < 7 -11 < k < 11 0 < l < 20
* Valor de Rint	0.004
* Corrección de absorción	0.831 1.224
RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO	
* Modo de resolución	Patterson y métodos directos
* Modo de refinamiento	Mínimos cuadrados
* Átomos de hidrógeno	Síntesis de diferencias
* Desviación final/error	0.002
* Esquema - ω	Empírico < $\omega \Delta^2 F > V_s r / Fd > \sigma < \text{Sen} \theta / \lambda >$
* R y R ω final	0.0047 . 0.046
* Computadora y programas	Wax 11/750, Dirdif, X ray-76, Pesos, Parst.

TABLA VII.9
Coordenadas y parámetros de los átomos no hidrógeno

ATOMO	X/a	Y/b	Z/c	Ueq
Cu ₁	0,0000 (0)	0,0000(0)	0,0000(0)	103 (2)
Cu ₂	0,1988 (1)	0,4055 (1)	0,0054 (1)	99 (1)
Cu ₃	0,5779 (1)	0,1976 (1)	-0,0019 (1)	94 (1)
S ₁	-0,2003 (2)	-0,0615 (2)	0,3132 (1)	208 (3)
O ₁	-0,3309 (7)	0,0311 (5)	0,2501 (2)	280 (12)
O ₂	0,0599 (7)	0,0444 (5)	0,3573 (2)	316 (13)
O ₃	-0,2095 (8)	-2294 (5)	0,2626 (2)	315 (13)
O ₄	0,8325 (7)	0,1448 (5)	0,8617 (2)	254 (11)
O ₅	0,4521 (5)	0,3605 (4)	-0,0717 (2)	112 (8)
O ₆	0,2461 (5)	0,2151 (4)	0,0686 (2)	111 (8)
O ₇	-0,2927 (5)	0,0249 (4)	0,0602 (2)	95 (8)
O ₈	-0,1202 (5)	0,4054 (3)	0,0577 (2)	110 (8)
C ₁	-0,3890 (9)	-0,1121 86)	0,4028 (4)	198 (3)
C ₂	-0,5096 (11)	-0,2836 (7)	0,4078 (4)	293 (16)
C ₃	-0,6685 (12)	-0,3295 (7)	0,4762 (4)	243 (19)
C ₄	-0,7048 (10)	-0,2043 (7)	0,5370 (3)	265 (15)
C ₉	-0,4193 (8)	0,0251 (6)	0,4656 (3)	172 (12)
O ₉	0,8832 (8)	0,4437 (6)	0,2528 (3)	370 (15)
O ₁₀	0,3160 (9)	0,3084 (6)	0,2626 (3)	376 (15)

TABLA VII.10
Distancias interatómicas

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Cu ₁ -Cu ₂	3.125 (4)	Cu ₁ -Cu ₃	3.091 (1)
Cu ₁ -O ₆	1.932 (3)	Cu ₁ -O ₇	1.979 (3)
Cu ₂ -Cu ₃	3.041 (2)	Cu ₂ -O ₅	1.990 (3)
Cu ₂ -O ₆	1.922 (4)	Cu ₂ -O ₈	1,997 (3)
Cu ₃ -O ₅	1.950 (3)	Cu ₃ -O ₆	2.237 (3)
S ₁ -O ₁	1.467 (4)	S ₁ -O ₂	1.441 (3)
S ₁ -O ₃	1.468 (5)	S ₁ -C ₁	1.770 (5)
C ₁ -C ₂	1.362 (7)	C ₁ -C ₉	1.433 (7)
C ₂ -C ₃	1.409 (9)	C ₃ -C ₄	1.360 (9)

A través de otras dos moléculas de agua los átomos de cobre presentan coordinación ortoédrica distorsionada, mostrando un fuerte efecto Jahn-Teller. El mayor valor Cu-O corresponde al O₄ de la molécula de agua. Los tres ortoedros CuO₆ están en el plano (0,0,1).

La Figura VII.8 representa una vista del compuesto en la que figura el ortoedro del Cu unido al anión. La Hidroxisal está formada por apilamientos de estos ortoedros que comparten aristas, Figura VII.9 a los que están unidos los grupos sulfónicos del anión mediante enlaces de hidrógeno entre los oxígenos de moléculas de agua apantallates y los oxígenos del grupo sulfónico. A su vez las moléculas de agua se unen mediante enlaces de hidrógeno a los oxígenos de los OH pertenecientes al poliedro de coordinación del cobre.

La Figura VII.10 muestra una proyección b-c de la estructura molecular pudiendo apreciarse los apilamientos de cobre y la situación de los aniones 1.5naftalensulfonato.

FIGURA VII.8

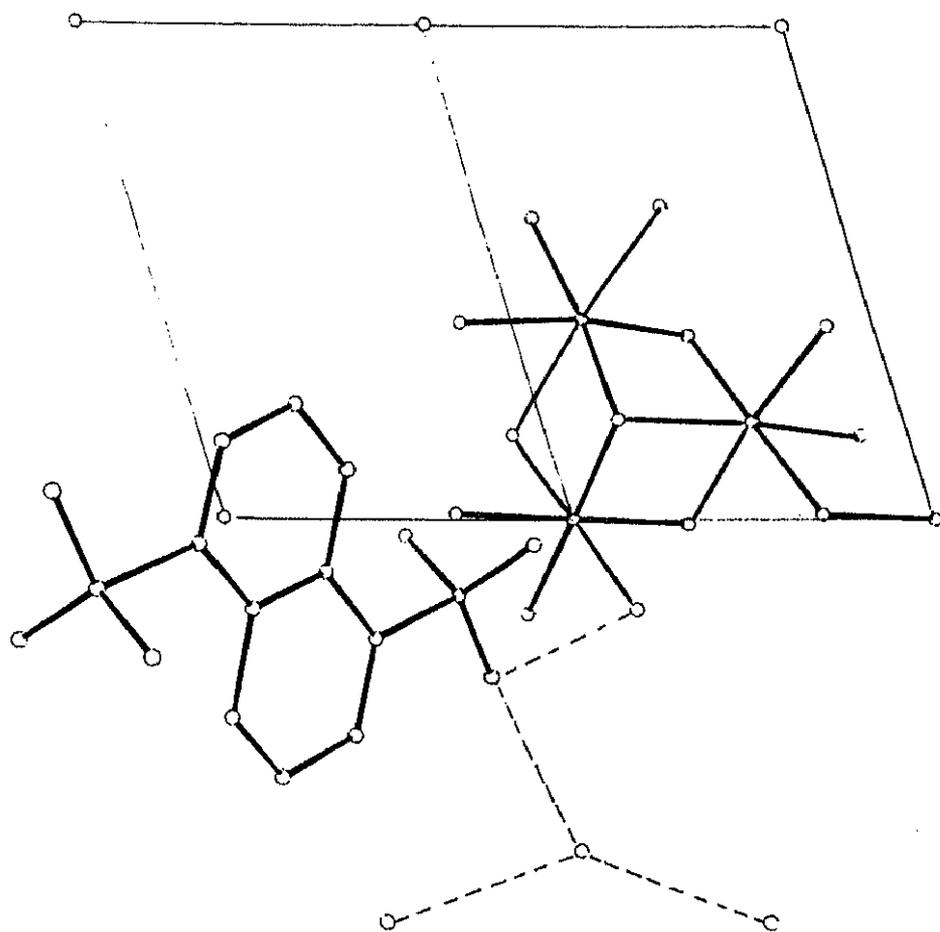


FIGURA VII.9

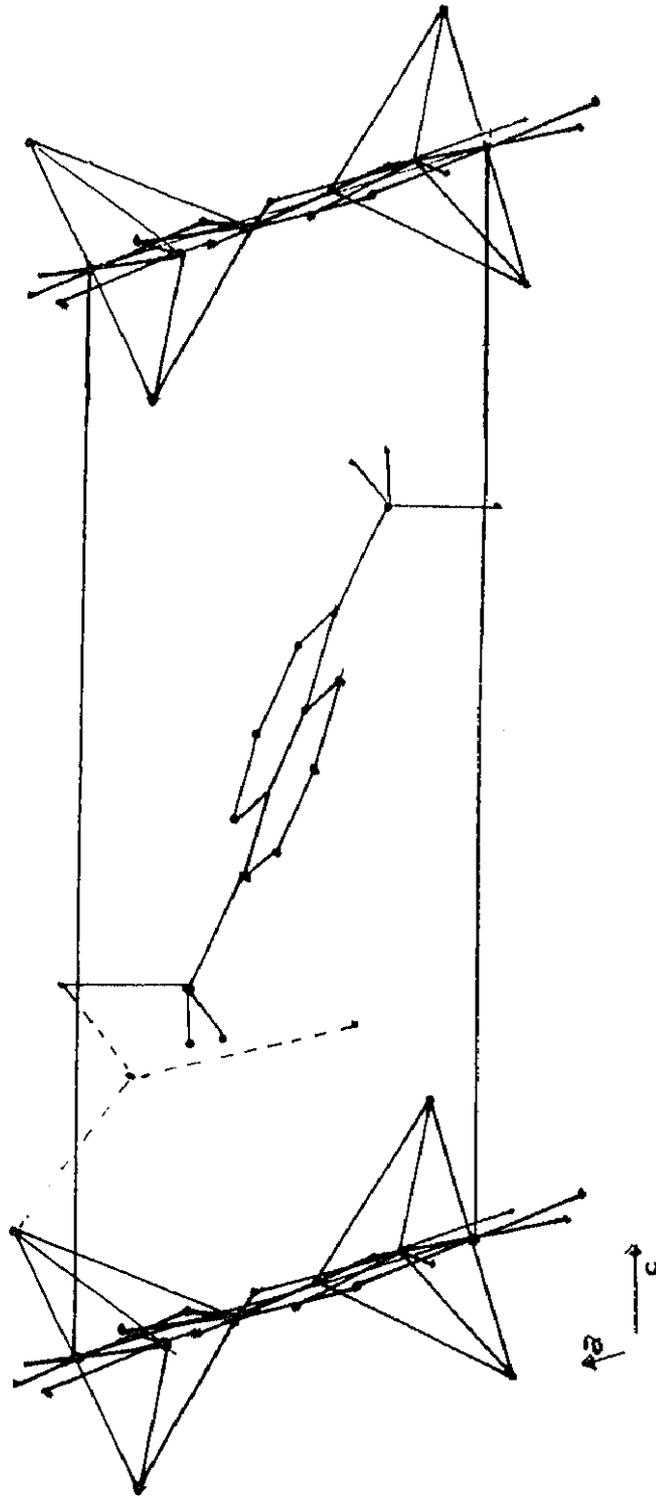
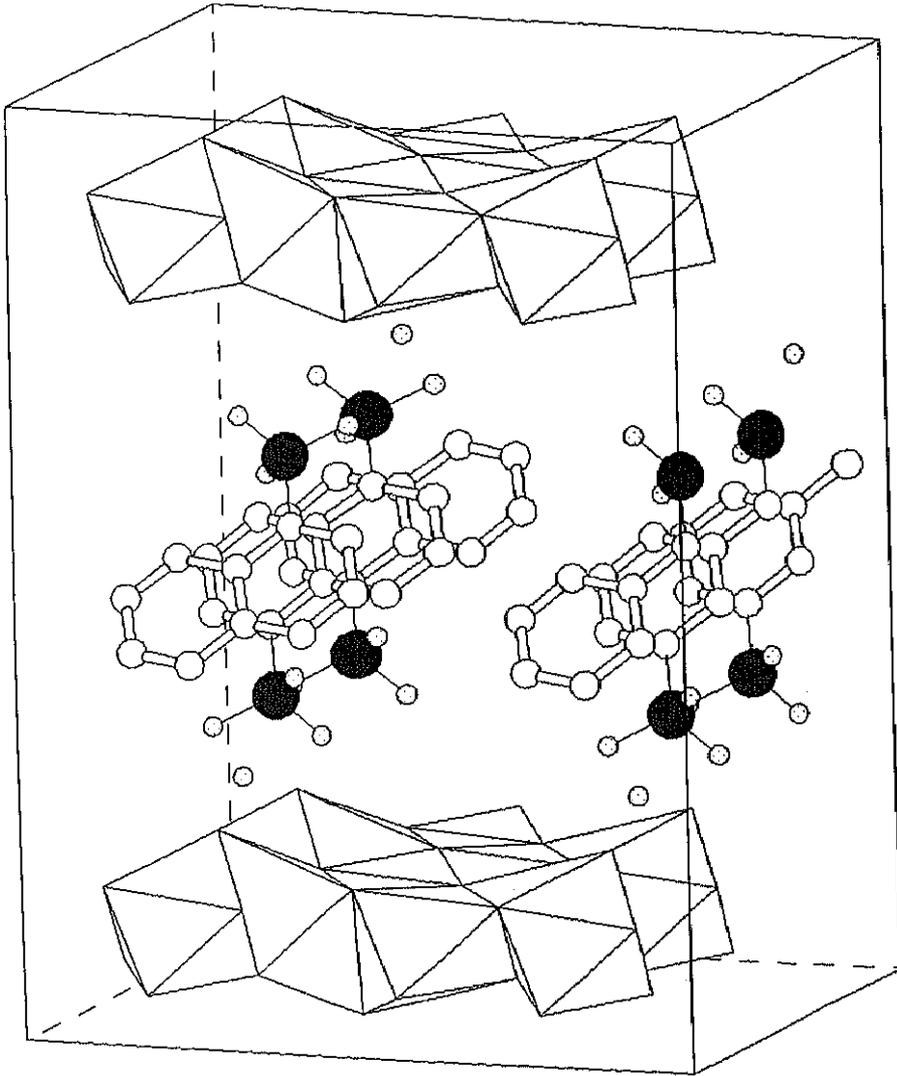


FIGURA VII.10



5. Medidas magnéticas

Se ha realizado el estudio de la variación de las susceptibilidades magnéticas molares de las hidroxisales obtenidas según los procedimientos realizados en el capítulo VI de esta Memoria. Las medidas se han efectuado con el sistema descrito en el Capítulo de Técnicas Experimentales. El rango de temperaturas ha sido en general el correspondiente al Helio líquido.

5.1. Hidroxi 1,5 naftalendisulfonato de Co(II)

El intervalo de temperatura en el que se ha estudiado el fenómeno de la variación de la susceptibilidad magnética ha sido para este caso concreto de 4,68 K hasta 292,66 K.

La figura VII.11 representa la variación de las medidas de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura. Los valores de la susceptibilidad magnética encontrados han sido corregidos teniendo en cuenta el diamagnetismo de los diferentes grupos funcionales y de los elementos constituyentes del compuesto. En la figura VII.12 se recoge la representación de la inversa de la susceptibilidad magnética en función de K.

De los resultados obtenidos se desprende que el compuesto durante este rango de temperaturas tiene un comportamiento característico de un paramagnético de Curie-Weiss y la variación de $1/\chi$ con la temperatura viene dado por una ecuación que, ajustada por mínimos cuadrados resulta:

$$\frac{1}{\chi} = 0.1017 - 0.573$$

FIGURA VII.11

Representación de los resultados de la inversa de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura (K) del $\text{Co}_5(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot (\text{OH})_8$

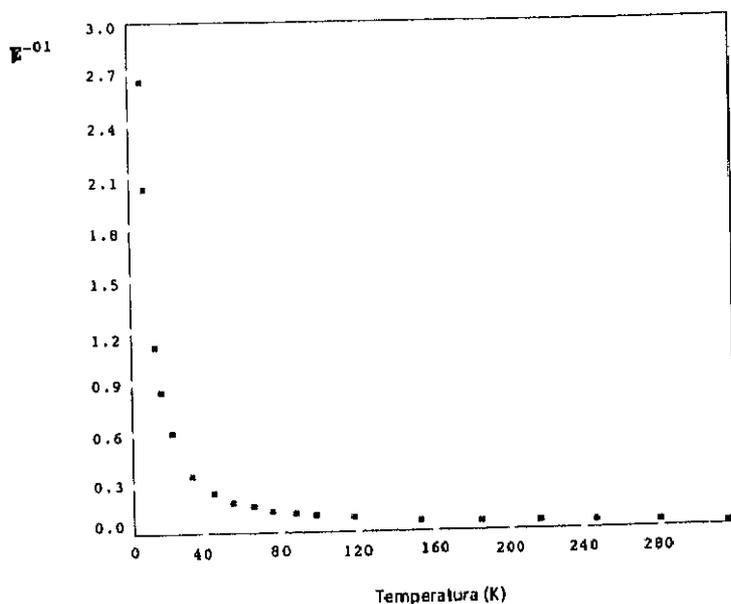
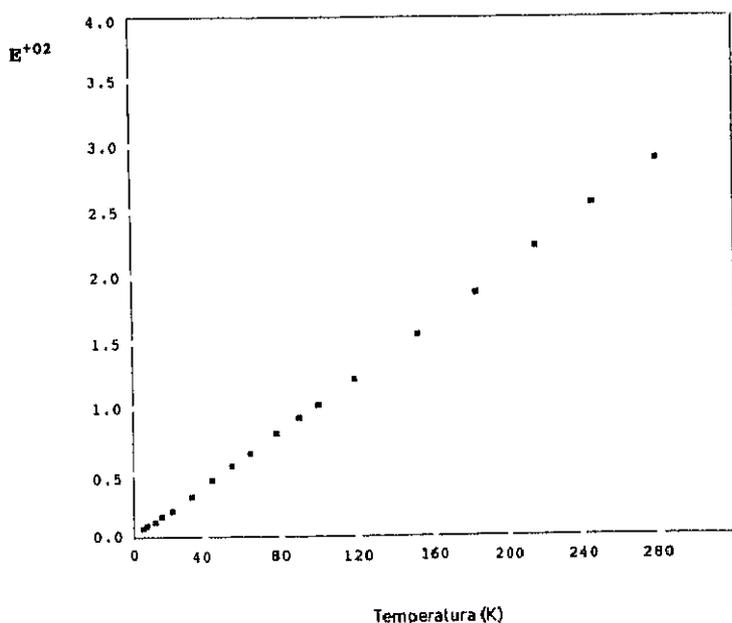


FIGURA VII.12

Representación de los resultados de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura (K) del $\text{Co}_5(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot (\text{OH})_8$



El valor de la constante de Curie es $C=1.978$ e.m.v. mol^{-1}K y la de Weiss $\theta=1.134$ K, el momento magnético calculado tiene un valor de $M=3.978$ M.B.

5.2. Hidroxi 1.5naftalendisulfonato de Cu(II)

El estudio de la variación de la susceptibilidad magnética molar de la hidroxisal $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6\text{Cu}].4[\text{Cu}(\text{OH})_2.\text{H}_2\text{O}].2\text{H}_2\text{O}$ se ha llevado a cabo entre las temperaturas de 4.2 a 300 K.

En las Figuras VII.13 y VII.14 se representa la variación de los resultados obtenidos de X y de X^{-1} frente a los valores de la temperatura en este intervalo.

La susceptibilidad magnética sigue una ley de Curie-Weiss entre 300 y 20 K. La constante de Curie, C , determinada es $0,54$ e.m.v. mol^{-1} K, calculándose un momento magnético de 2.09 M.B. que está en buen acuerdo para el esperado (1.73 M.B.) para el término 2E , estado fundamental en el campo del cristal del Cu_{2+} .

El valor de la constante de Weiss obtenida es $\theta=-11.79$ K.

El máximo bien definido observado hacia los 20 K Figura VII.13, correspondiente a la medida de la susceptibilidad magnética se puede atribuir a un comportamiento antiferromagnético del material, lo que es perfectamente admisible si tenemos en cuenta las distancias Cu-Cu en la sal.

$$\text{Cu}_1\text{-Cu}_2=3.1254\text{\AA}, \text{Cu}_1\text{-Cu}_3=3.0124\text{\AA}, \text{Cu}_2\text{-Cu}_3=3.0409\text{\AA}$$

FIGURA VII.13

Representación de los resultados de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura (K) del $\text{Cu}_5(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot (\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

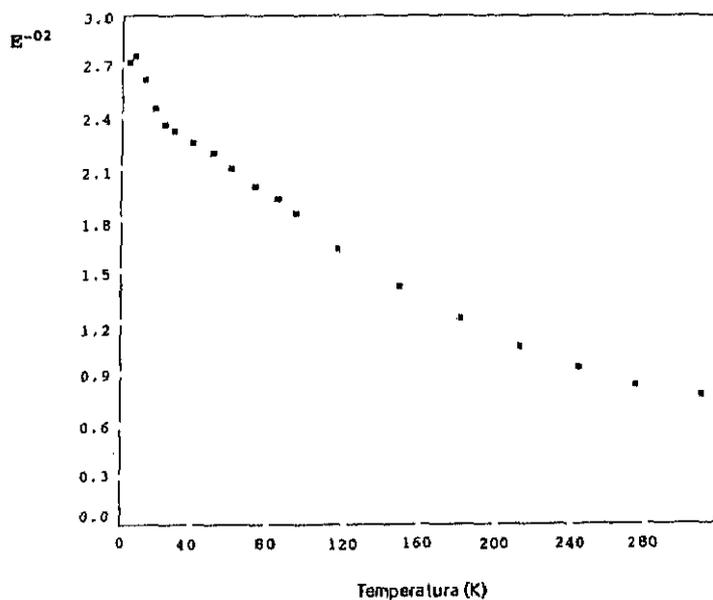
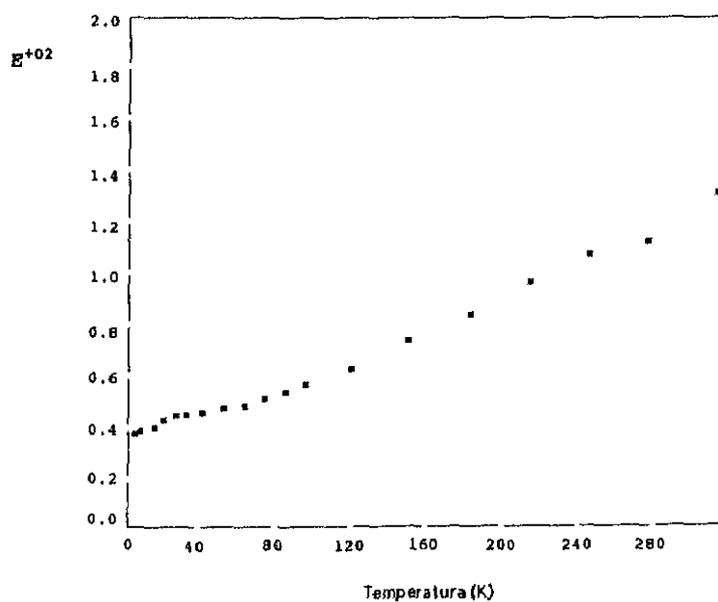


FIGURA VII.14

Representación de los resultados de la inversa de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura (K) del $\text{Cu}_5(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6) \cdot (\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



5.3. Hidroxi β naftalensulfonato de Cu(II)

El intervalo de temperaturas estudiado en este caso ha sido el comprendido entre 5.89 y 295.08 K. En las figuras VII.15 y VII.16 se representan los resultados de la variación de la susceptibilidad magnética molar y de su inversa, frente a la temperatura (K). Previamente se han efectuado las correcciones pertinentes teniendo en cuenta el diamagnetismo de los diferentes elementos que constituyen el compuesto.

La susceptibilidad sigue, en el rango de temperaturas considerado, un comportamiento de Curie-Weiss.

El ajuste de la recta experimental encontrada al representar los valores de χ^{-1} frente a T(K) es:

$$\frac{1}{\chi} = 1.1447 - 3.364 T$$

Con un coeficiente de correlación $r = 0,99$.

El valor encontrado para la constante de Curie ha resultado ser $C = 0.218$ e.m.v. K mol^{-1} y la constante de Weiss es $\theta = 0.735$ K.

El momento magnético encontrado es $M = 1.322$ M.B.

FIGURA VII.15

Representación de los resultados de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura (K) del $\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)(\text{OH})_3$

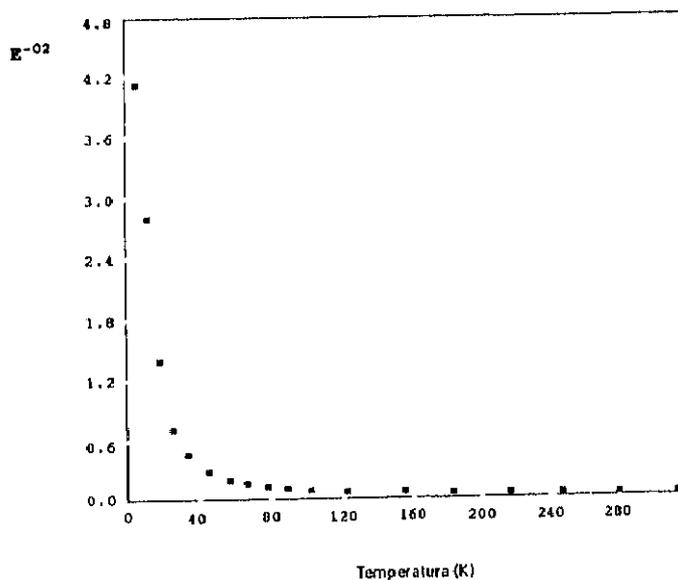
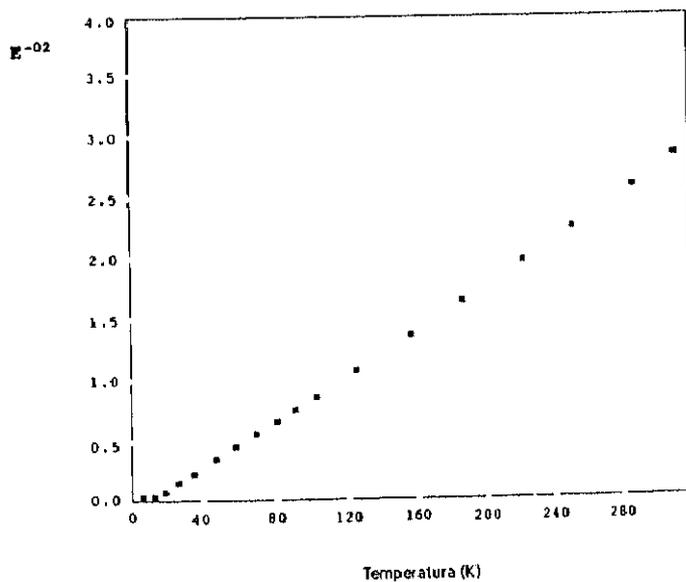


FIGURA VII.16

Representación de los resultados de la inversa de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura (K) del $\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)(\text{OH})_3$



VIII. RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN Y CONCLUSIONES

1.- Se ha preparado el ácido β -naftalensulfónico introduciendo algunas modificaciones originales en su síntesis. Cristaliza a temperatura ambiente trihidratado, es soluble en agua, metanol y etanol e insoluble en éter, acetona tetracloruro de carbono y en ácido clorhídrico al 10%. Su densidad es $D_{20}=1.40$ g/ml.

El trihidrato -difracción de rayos X, polvo cristalino- tiene simetría monoclnica y los parámetros de celdilla son

$$a = 21.907(2) \text{ \AA}; b = 7.178(1) \text{ \AA}; c = 9.448(1) \text{ \AA}; \beta = 104.97(2)^\circ.$$

El espectro de rayos infrarrojos presenta las bandas propias del grupo sulfónico, del grupo orgánico y del agua sin que se aprecien deformaciones en las del primero que hagan suponer que haya perdido la simetría C_{3v} .

La descomposición térmica del ácido trihidratado, realizada en atmósfera de nitrógeno y de aire, presenta dos procesos fundamentales, el de la deshidratación y el de la descomposición del ácido anhidro. El primero es análogo en ambas condiciones; el segundo se diferencia básicamente en que en aire sufren combustión los gases que se desprenden al descomponerse el ácido anhidro.

La deshidratación consta de dos etapas: en la primera se pierden dos moléculas de agua, y en la segunda la molécula restante. El monohidrato aislado tiene simetría ortorrómbica siendo sus parámetros reticulares

$$a = 11.766 \text{ \AA}; b = 11.328 \text{ \AA}; c = 7.734 \text{ \AA}; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

Del estudio cinético de la primera etapa se deduce que se ajusta al mecanismo R_3 (esfera que se contrae) y el valor de la energía de activación es de 64.38 kJmol^{-1} . La segunda etapa no pudo ser analizada.

2.- El ácido 1.5 naftalendisulfónico ha sido preparado a partir de su sal sódica por intercambio iónico con una resina catiónica ácida. A temperatura ambiente cristaliza el tetrahidrato. Es soluble en agua, metanol, etanol, y no lo es en éter, tetracloruro de carbono y tolueno. Su densidad es $D_{20} = 1.47 \text{ g/ml}$.

Presenta simetría monoclinica, con parámetros de celdilla

$$a = 11.407 \text{ \AA}; b = 6.501(2) \text{ \AA}; c = 7.191(2) \text{ \AA}; \beta = 100.42(2)^\circ$$

En el espectro infrarrojo, sobre el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , ha sido posible asignar las bandas del agua, del grupo orgánico y del grupo sulfónico, acusándose la presencia de dos grupos sulfónicos en la molécula.

Las curvas de ATD y TG de la descomposición térmica del ácido 1.5 naftalendisulfónico tetrahidratado muestran que la deshidratación tiene lugar en tres etapas perdiéndose dos moléculas de agua en la primera etapa y una molécula en cada una de las otras dos etapas.

Cuando se descompone el ácido anhidro en atmósfera de nitrógeno, asociado a la pérdida de peso, aparece un efecto endotérmico; sin embargo, en aire el efecto es fuertemente exotérmico debido a la combustión de los gases que se desprenden.

Al estudiar la cinética de la deshidratación nos encontramos que:

-En la primera etapa la $f(\alpha)$ correcta corresponde al mecanismo R_3 cuya expresión es:

$$f(\alpha) = 3(1 - \alpha)^{2/3}$$

Se trata pues de un mecanismo de "esfera que se contrae", con una energía de activación de $91.03 \text{ kJ.mol}^{-1}$;

-En la segunda etapa se utiliza la $f(\alpha)$ correspondiente al mecanismo R_2 (cilindro que se contrae) y la energía de activación en este caso es de $144.74 \text{ kJ.mol}^{-1}$;

-En la tercera etapa el mecanismo más probable es el conocido como "ecuación de

Avrami-Erofeev" o F_1 al que corresponde la $f(\alpha) = (1-\alpha)$, obteniéndose un valor de la energía de activación de 199.09 kJ.mol⁻¹.

3.- Los β - naftalensulfonatos de Ni, Co y Cu, se han obtenido tratando con ácido sulfónico los carbonatos básicos correspondientes. A temperatura ambiente, las tres sales cristalizan en forma de hexahidratos.

En los tres casos se ha logrado obtener cristales de buena calidad y tamaño, por lo que ha sido posible resolver su estructura por cristal único.

La simetría de las tres sales es monoclinica y sus respectivos parámetros de celdilla son

Sal de Níquel: $a = 7.090(2) \text{ \AA}$; $b = 6.267(2) \text{ \AA}$; $c = 26.805(2) \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91.49(3)^\circ$.

Sal de Cobalto: $a = 7.096(1) \text{ \AA}$; $b = 6.273(3) \text{ \AA}$; $c = 26.824(2) \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91.31(3)^\circ$.

Sal de Cobre: $a = 7.059(1) \text{ \AA}$; $b = 6.241(1) \text{ \AA}$; $c = 27.108(4) \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 92.51(1)^\circ$.

Los metales se encuentran en el centro de octaédros independientes cuyos vértices están ocupados por oxígenos de moléculas de agua. Los grupos sulfónicos constituyen uniones puente entre los distintos octaédros, a través de enlaces de hidrógeno existentes entre los oxígenos del agua de coordinación y los oxígenos sulfónicos.

Los octaédros del níquel y del cobalto son prácticamente regulares; el octaédro del cobre se encuentra distorsionado debido al efecto Jahn-Teller.

Se han estudiado los espectros infrarrojos de los tres compuestos en el intervalo de 4000cm⁻¹ a 200cm⁻¹.

Se han medido sus susceptibilidades magnéticas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 70 K y 290 K aproximadamente. Son paramagnéticos y siguen la ley de Curie-Weiss. Las constantes de Weiss son:

para el compuesto de Ni $\theta = -1.95$ K; para el de Co $\theta = 0.533$ K; y para el de Cu $\theta = 8.60$ K;

Y los momentos magnéticos, en este mismo orden, calculados como $\mu = \sqrt{8C}$, valen $\mu(\text{Ni}) = 3.5$ MB, $\mu(\text{Co}) = 4.97$ MB y $\mu(\text{Cu}) = 2.17$ MB.

El estudio de la descomposición térmica de las tres sales en cuestión se puede exponer también conjuntamente. Fué realizado con las técnicas de TG, ATD, y DSC, en atmósfera de N_2 y de aire.

La sal de Ni y la de Co pierden las seis moléculas de agua de una sola vez, entre 100°C y 200°C la de Ni, y entre 95°C y 169°C la de Co; lo que queda reflejado en la curva de ATD con sendos picos endotérmicos.

La sal de Cu se deshidrata en dos etapas, en la primera pierde 4 moléculas de agua entre 65°C y 120°C , y en la segunda entre 120°C y 145°C la dos restantes, observándose dos picos endotérmicos en la curva de ATD.

La entalpía de deshidratación, determinada por calorimetría diferencial de barrido, es de $\Delta = 335.7$ kJ.mol⁻¹ para la sal de Ni, de $\Delta = 312.9$ kJ.mol⁻¹ para la sal de Co, y $\Delta = 302.3$ kJ.mol⁻¹ para la sal de Cu.

Las temperaturas de deshidratación, registradas en las gráficas de TG y ATD, disminuyen desde la sal de Ni a la de Co y a la de Cu, y esto mismo ocurre con el valor de las entalpías, como puede observarse.

La descomposición de las tres sales anhidras se ha llevado hasta 1000°C identificándose los productos intermedios y los residuos finales. El análisis de estas descomposiciones no se puede hacer conjuntamente, ya que existen muchas diferencias de un metal a otro, y cuando se realizan en atmósfera de aire o en N_2 . Por otra parte, ya está descrito cada proceso individualmente en la memoria ya que aquí sería muy extenso.

4.-Los 1.5 naftalendisulfonatos de Co, Ni y Cu se han preparado por el mismo procedimiento que los β -naftalensulfonatos. En esta ocasión las sales de Co y Ni cristalizaron a temperatura ambiente con seis moléculas de agua, y la de Cu con 4.

En esta ocasión también han sido resueltas las estructuras cristalinas de las tres sales por cristal único. Las sales de Co y de Ni tienen simetría monoclinica y sus parámetros reticulares son:

Para la sal de Co: $a = 9.663(1) \text{ \AA}$, $b = 6.659(1) \text{ \AA}$, $c = 13.198(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92.15^\circ$

Para la sal de Ni: $a = 13.646(1) \text{ \AA}$, $b = 6.630(3) \text{ \AA}$, $c = 11.283(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103.30^\circ$

Los oxígenos ocupan los vértices de octaédros en cuyo centro se encuentra el metal. Los grupos sulfónicos se unen a distintos octaédros por enlace de hidrógeno polimerizando el compuesto.

La sal de Cu tiene simetría ortorrómbica y por parámetros reticulares: $a = 9.879(1) \text{ \AA}$, $b = 12.947(1) \text{ \AA}$, $c = 22.549(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

En este caso, cuatro vértices del octaédro están ocupados por oxígenos del agua y los otros dos por oxígenos de grupos sulfónicos.

Las susceptibilidades magnéticas de las tres sales se han medido entre 70 K y 300 K. Los tres compuestos presentan propiedades paramagnéticas cumpliendo la Ley de Curie-Weiss, cuyas constantes de Weiss valen:

para el compuesto de Co $\theta = -12.117 \text{ K}$; para el de Ni $\theta = -4.02 \text{ K}$; y para el de Cu $\theta = 4.426 \text{ K}$.

Y los momentos magnéticos calculados como $\mu = \sqrt{8C}$, valen $\mu(\text{Co}) = 5.10 \text{ MB}$, $\mu(\text{Ni}) = 3.37 \text{ MB}$ y $\mu(\text{Cu}) = 2.06 \text{ MB}$.

Desde temperatura ambiente hasta 1000°C aproximadamente, se han estudiado, mediante las técnicas de TG, ATD, y DSC, las descomposiciones térmicas de las tres sales, tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno, identificando los productos que se producen después de cada transformación.

La deshidratación resulta muy parecida en N_2 y en aire. Las sales de Co y Ni pierden el agua en dos etapas, en la primera cuatro moléculas y en la segunda dos. La sal de Cu las cuatro moléculas de agua en una sola etapa.

La entalpía de deshidratación vale, para la sal de Co $\Delta H = 43.98$ kJ, en la de Ni $\Delta H = 53.33$ kJ, y la de Cu $\Delta H = 45.56$ kJ, en los tres casos por mol de agua desprendida.

Las sales anhidras son bastante estables, y las reacciones de descomposición de cada una, dependiendo también de las condiciones en que se realicen, son diferentes. No obstante, a $1000^\circ C$ los resultados son coincidentes muy parecidos: en atmósfera de aire las tres sales se transforman en óxidos; y en N_2 son sulfuros, metal elemental mezclados con residuo carbonoso.

6.-La hidrólisis del 1.5 naftalendisulfonato de cobalto y la del β -naftalensulfonato de cobalto se ha realizado según el proceso descrito en el texto de sales poco soluble hidrolizadas con agentes solubles.

De la hidrólisis del 1.5 naftalendisulfonato de cobalto con LiOH se ha obtenido las hidroxisales $Co(C_{10}H_6S_2O_6)(OH)_8$. Y de la hidrólisis del β -naftalensulfonato de cobalto con NaOH, ha resultado la $Co_5(C_{10}H_7SO_3)_2(OH)_8$.

Las hidroxisales de cobre se han obtenido utilizando el modelo previsto para el proceso inverso. Suspensiones de $Cu(OH)_2$ se han tratado respectivamente con los ácidos 1.5 naftalendisulfónico y β -naftalensulfónico, obteniéndose en el primer caso el $Cu_5(C_{10}H_6S_2O_6)(OH)_8$ y en el segundo el $Cu_2(C_{10}H_7SO_3)_2(OH)_3$.

También se ha preparado el $Cu_5(C_{10}H_6S_2O_6)(OH)_8$ siguiendo el proceso directo, por precipitación homogénea con urea.

En los espectros infrarrojos de las dos hidroxisales de cobalto antes mencionadas, al observar las bandas asimétricas de los grupos sulfónicos se puede sospechar que la simetría de estos grupos ha disminuído.

De las medidas de susceptibilidad magnética del hidroxí 1.5 naftalendisulfonato de cobalto se deduce que es paramagnético, sigue la ley de Curie-Weiss $\Theta = 1.13 \text{ K}$ y con un $\mu = 3.98 \text{ MB}$.

A partir de los datos de difracción de rayos X, método del polvo cristalino, se ha determinado la simetría y las constantes de celdilla de las dos hidroxisales; ambas son ortorrómicas, y sus constantes son, para el β -hidroxinaftalensulfonato de Co $a = 18.043(3)\text{Å}$, $b = 12.063(4)\text{Å}$, $c = 5.748(1)\text{Å}$, y para el hidroxí 1.5 naftalendisulfonato de Co $a = 15.167(2)\text{Å}$, $b = 5.044(1)\text{Å}$, $c = 3.912(1)\text{Å}$.

Las descomposiciones térmicas se han realizado desde temperatura ambiente hasta 1000°C , de igual forma que las sales neutras con las que guardan gran analogía.

Del análisis de los espectros infrarrojos de las dos hidroxisales de cobre, se puede afirmar que los grupos sulfónicos han perdido la simetría C_{3v} .

En cuanto a sus propiedades magnéticas el β -naftalensulfonato de Cu se comporta como un material aparentemente paramagnético con $\Theta =$ y $\mu = 1.32 \text{ MB}$, más bajos de lo que suelen tener los compuestos de cobre.

El hidroxinaftalendisulfonato de Cu presenta propiedades antiferromagnéticas a baja temperatura. Su momento magnético a temperatura ambiente es $\mu = 2.09 \text{ MB}$.

En el texto se han descrito detalladamente las descomposiciones térmicas de estas dos hidroxisales de cobre, que, en cierto modo se asemejan a las de sus respectivas sales neutras.

Por difracción de rayos X, método del polvo cristalino, se ha encontrado que el hidroxib- β -naftalensulfonato de cobre cristaliza en el sistema monoclnico y tiene por constantes de celdilla $a = 15.386(2)\text{\AA}$, $b = 7.691(1)\text{\AA}$, $c = 6.199(1)\text{\AA}$ y $\beta = 97.5^\circ$.

La estructura del hidroxib 1.5 naftalendisulfonato de Cu ha sido resuelta por el método del cristal único, pertenece al sistema triclnico, grupo espacial P-1 y sus constantes de celdilla son $a = 5.465 \text{\AA}$, $b = 8.097(8)\text{\AA}$ $c = 14.426(3)\text{\AA}$. En el texto de la memoria queda explicada con todo detalle.

IX. BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

- [1].- Ambler and Cotton, *Ind Eng. Chem.* 12, 968, (1920).
- [2].- Charbonnier F., Faure R., Loiseleur H.- *Acta Cryst*, B33, 1478 (1977)
- [3].- Charbonnier F., Faure R., Loiseleur H.- *Acta Cryst*, B31, 2693 (1975)
- [4].- Charbonnier F., Faure R., Loiseleur H.- *Acta Cryst*, B33, 1845 (1977)
- [5].- Hargreaves A.- *Acta Cryst.* 10, 191 (1957)
- [6].- Broomhead J.M., Nicol A.D.I.- *Acta Cryst.* 1, 88 (1948)
- [7].- Couldwell C., Prout K., Robey D., Taylor R., Rosotti F.J.C.- *Acta Cryst.* B34, 1491 (1978)
- [8].- Guerrero Laverat A., Ramírez García A., Jerónimo A., Santos A., Florencio F., Martínez-Carrera S., García Blanco S.- *Inorganica Chimica Acta*, 128,113 (1987)
- [9].- Guerrero Laverat A., Ramírez García A., Jerónimo A., Santos A., Florencio F., Martínez-Carrera S., García Blanco S.- *An. Quim.*,84B 194 (1988)
- [10].- Martínez-Zaporta M.A., Guerrero A., Ruiz-Amil A. Martínez-Carrera S., García Blanco S.- *An. Quim.* 84B, 201 (1988)
- [11].- Guerrero A., Ramírez A., Santos A., Bombín M., Martínez-Zaporta M.A., Florencio F., Martínez-Carrera S., García-Blanco S.- *An. Quim.* 86, 886 (1990)
- [12].- Ramírez García A., Guerrero Laverat A., Ragel Prudencio C.V., Jerez Méndez A.- *Thermochemica Acta* 213 199 (1993)
- [13].- Gómez-Agüero Gómez M.- Tesis Doctoral UCM. Madrid (1993)
- [14].- Charbonnier F.- *Ann. chim.* 6, 405 (1971)
- [15].- Charbonnier F. *J. of Thermal Analysis.* 6, 45 (1974)
- [16].- Meisel T., Mélykhúti Cs., Halmos Z.- *J. of Thermal Analysis.* 9,261 (1976)
- [17].- Ramírez A., Gómez-Agüero M., Guerrero A., Jerez A.- *Thermochemica Acta* 124, 9 (1988)
- [18].- Bombín M., Guerrero A., Martínez-Zaporta M., Ramírez A.- *Thermochemica Acta*, 146, 341 (1989)

- [19].- Feitknecht W.- Forst. Chem. Fors. 2, 670 (1953)
- [20].- Kyrakosian A.K., Eliseev A.A. Russ. J. Inorg. Chem. 8-1, 60 (1963)
- [21].- Louer M., Louer D., Weigel D. C.r. 270, 88 (1970)
- [22].- Bombín Castrejón M.- Tesis Doctoral UCM. Madrid (1989)
- [23].- Riou A., Lecerf A.- C.R. 272C, 509 (1971)
- [24].- Riou A.,- C.R. 274C, 1572 (1972)
- [25].- Riou A., Gerault Y., Lecerf A.- Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallograf. 96, 25 (1973)
- [26].- Guerrero Laverat A., Fálder Rivero A., Gutierrez Ríos E. An. Quim. 75, 205, (1979)
- [27].- Guerrero Laverat A., Fálder Rivero A., Gutierrez Ríos E. An. Quim. 75, 209, (1979)
- [28].- Guerrero Laverat A., Fálder Rivero A., Gutierrez Ríos E. An. Quim. 75, 213, (1979)
- [29].- Martínez-Zaporta Loscertales M^aA.- Tesis Doctoral UCM. Madrid 1981
- [30].- Métodos complexométricos de valoración con Titriplex- Ed. Merck, Darmstadt
- [31].- Mc. Murdie H.F., Morris M.C., Evans E.H., Parekzkin B., Wong W., Hubbard C.R. Powder Diffract. 1, 140 (1986).
- [32].- Werner P.E.- TREOR-4 "Trial and Error program for indexing of unknown pattern. University of Stockholm s-106,91 Stockholm (Sweden) (1984)
- [33].- Louer D., and Louer M. J. Appl. Cryst., 5, 271 (1972)
- [34].- Appleman D.E.- U.S. Geological Survey, Washington D.C.-P.B. 216 188 (1973)
- [35].- AFFMA. Rodríguez Carvajal J., (1990)
- [36].- Vila E. Programa de comunicación DADA2 (C.S.I.C) (1986)
- [37].- Steward J.M., Kunden F.A., Baldwin J.C,- The X Ray 76 system. computer Science Center. University of Maryland. College Park. Maryland. (USA).
- [38].- Main P., Fiske S.J., Ul S.E., Lessinger L., Germain G., Declercq J.P., Woolfson M.M.- MULTAN 76 Computer Programs. University of York. England and Louvain (Belgium).