

Determinación estructural de Hexacianoferratos y Hexacianocobaltatos de Metales Alcalinotérreos

J. A. Jiménez Gallegos¹, E. Reguera¹, H. Yee².

¹ Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Legaria 694, Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

² Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, UP ALM. Colonia Lindavista, 07738 México, DF

Resumen

En el presente trabajo se lleva a cabo el estudio estructural de los Hexacianoferratos (III) y Hexacianocobaltatos (III) de metales alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr, Ba). Estos materiales se caracterizaron por: Espectroscopía IR, Termogravimetría, Espectroscopía Mössbauer y Difracción de Rayos X. Empleando espectroscopía de infrarrojo se observa que los espectros presentan las bandas de absorción características $\nu(\text{CN})$ (alrededor de 2180cm^{-1}), así como las bandas $\nu(\text{OH})$ en $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$. Por espectroscopía Mössbauer se obtuvo información estructural acerca del ambiente local de los átomos de hierro en los Hexacianoferratos, teniendo como resultado la asignación del doblete Fe(III) en los Espectros. Difracción de RX se utilizara como herramienta principal para realizar la determinación estructural de los materiales estudiados.

Introducción

La solución y refinamiento de estructuras cristalinas es actualmente una técnica muy recurrida en Ciencia de Materiales, Física y Química del Estado Sólido. En el momento en que se conoce la estructura cristalina de un material, prácticamente se pueden predecir todos los comportamientos tanto físicos como químicos. Materiales moleculares basados en compuestos de coordinación están desempeñando papel cada vez mayor en ciencia de los materiales con grandes perspectivas tecnológicas, entre ellas los sólidos porosos para almacenamiento de hidrógeno. [1-5] entre otras aplicaciones.

Procedimiento Experimental

Para la síntesis de estos materiales se utilizó el método de precipitación, realizando mezcla de soluciones acuosas de MCl_2 , ($\text{M}=\text{Sr, Mg, Ba, Ca}$) y $\text{Ag}_3\text{M}(\text{CN})_6$ ($\text{M}=\text{Co, Fe}$). Los espectros IR fueron realizados en un espectrofotómetro de infrarrojo Equinox 55 de Bruker. Los espectros Mössbauer se registraron a temperatura ambiente en un espectrómetro Wissel a 1851V y 2.3Hz , geometría de transmisión adsorbente móvil y ventana de 950 a 1650 mV , con fuente de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. Finalmente la caracterización por difracción de rayos-X se efectuó en un intervalo 2θ de 5° a 90° con paso de 0.025° en un equipo D8 Advance de Bruker, con geometría Bragg-Bretano, usando radiación $\text{CuK}\alpha$.

Resultados y Análisis

Para el caso de las fases hidratadas, las curvas TG son similares,

presentando pérdida de peso desde el comienzo del calentamiento. Las muestras pasan al estado anhidro alrededor de 150°C .

En los espectros IR (Fig1), se observa la presencia de dos tipos de bandas $\nu(\text{OH})$ en la región $3600 - 3300\text{ cm}^{-1}$. Las bandas observadas alrededor de 3500 cm^{-1} corresponden a las moléculas de aguas coordinadas $\nu(\text{OH})$, mientras que la banda de absorción más ancha corresponde a las moléculas de agua zeolítica. La vibración $\delta(\text{HOH})$ se observa como una banda ligeramente estrecha alrededor de 1600 cm^{-1} la cual está asociada con la presencia de moléculas de aguas coordinadas. En el espectro IR correspondiente a los $\text{Fe}^{\text{III}}\text{M}$ se observa una banda de intensidad media en 2104 cm^{-1} , la cual corresponde al hexacianoferrato (II) del metal en cuestión.

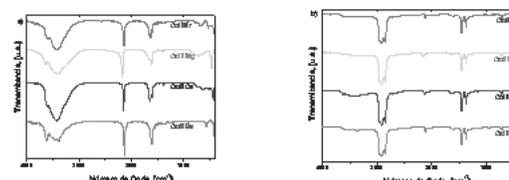


Figura 1. Espectros IR $\text{Co}^{\text{III}}\text{M}$ (a) y $\text{Fe}^{\text{III}}\text{M}$ (b), $\text{M}=\text{Ca, Ba, Sr, Mg}$

Los espectros Mössbauer debidos al catión interno (para el caso de los $\text{Fe}^{\text{III}}\text{M}$, $\text{M}=\text{Ca, Ba, Sr, Mg}$) consisten en un único doblete cuadrupolar con un valor de corrimiento isomérico típico del Fe(III) con una configuración electrónica de bajo espín.

Agradecimientos

Agradecemos al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) y a la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) por su apoyo a este trabajo.

Referencias

- [1] S. S. Kaye, J. R. Long, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 6506
- [2] L. Reguera, J. Balmaseda, L. F. del Castillo, E. Reguera, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 5589
- [3] L. Reguera, C. P. Krap, J. Balmaseda, E. Reguera, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 10490
- [4] L. Reguera, C. P. Krap, J. Balmaseda, E. Reguera, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 15893
- [5] L. Reguera, C. P. Krap, J. Balmaseda, M. Ávila, E. Reguera, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 17443