



Estudio de la deshidratación de los complejos de oxalato metálicos $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ y $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ por TGA, DSC y DR-X en muestras policristalinas.

Gerzon E. Delgado*, Asiloé J. Mora, Edward E. Ávila y Jines Contreras.

Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de los Andes, Mérida-5101, Venezuela.

(*) e-mail: gerzon@ula.ve

Recibido: 21/07/07 Primera Revisión: 16/10/07 Segunda Revisión: 26/05/08 Aceptado: 09/06/2008

Resumen:

En este trabajo se presenta el estudio de la deshidratación de los complejos $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ y $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$. El análisis térmico se realizó utilizando las técnicas TGA y DSC, y se encontró que en ambos casos la deshidratación ocurre en dos etapas. El análisis de los patrones de difracción de rayos-X en muestras policristalinas del complejo de hierro indicó que la fase trihidratada cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ (N° 19) con parámetros de celda unidad $a = 7.762(1) \text{ \AA}$, $b = 19.937(3) \text{ \AA}$, $c = 10.353(1) \text{ \AA}$, $\beta = 107.75(1)^\circ$, mientras que la fase anhidra cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/m$ (N° 11) ó $P2_1$ (N° 4), con parámetros de celda unidad $a = 14.510(5) \text{ \AA}$, $b = 13.669(7) \text{ \AA}$, $c = 5.936(2) \text{ \AA}$ y $\beta = 105.86(8)^\circ$.

Palabras clave: Complejos oxalato; Análisis térmico; Difracción de rayos-X; Muestras policristalinas.

Abstract

In this work we present the dehydration study of the complexes $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ and $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$. Thermal analysis was carried out using TGA and DSC techniques, and was found that the dehydration occurs in two steps. X-ray powder diffraction analysis indicated that the trihydrate phase crystallize in the monoclinic space group $P2_1/c$ with unit cell parameters $a = 7.762(1) \text{ \AA}$, $b = 19.937(3) \text{ \AA}$, $c = 10.353(1) \text{ \AA}$, $\beta = 107.75(1)^\circ$, while the anhydrous phase crystallize in the monoclinic space group $P2_1/m$ (N° 11) or $P2_1$ (N° 4), with unit cell parameters $a = 14.510(5) \text{ \AA}$, $b = 13.669(7) \text{ \AA}$, $c = 5.936(2) \text{ \AA}$ and $\beta = 105.86(8)^\circ$.

Keywords: Oxalate complexes, Thermal analysis, X-ray powder diffraction.

Introducción

Los oxalatos metálicos son materiales con aplicaciones tecnológicas como precursores de óxidos metálicos nanocristalinos obtenidos por pirólisis a bajas temperaturas^{1,2}. Este tipo de materiales también exhiben interesantes propiedades térmicas, sobre las cuales se han reportado estudios recientes³⁻⁵. En particular, algunas estructuras de complejos trioxalato de fórmula general $M^I_3M^{III}(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, con $M^I = K, Rb, NH_4$ y $K_{0.9}Na_{0.1}$, y $M^{III} = Al, Cr, Ga, Fe, y Mn$ ⁶⁻¹², han sido caracterizadas por técnicas de difracción de rayos-X, encontrándose que cristalizan en celdas monoclinicas con grupo espacial $P2_1/c$, ó en celdas triclinicas con grupo espacial $P\bar{1}$ con aproximadamente la mitad del volumen de la celda monoclinica. Ambos tipos de estructuras tienen en común una coordinación octaédrica distorsionada alrededor del átomo M^{III} , en la cual seis átomos de oxígeno provenientes de los tres grupos oxalato están unidos al átomo metálico

central, formándose redes aniónicas bi y tridimensionales. Estas características estructurales hacen que este tipo de materiales se comporten como ferro¹³, ferri¹³⁻¹⁴ y anti-ferro¹⁵⁻¹⁶ magnetos. Por otra parte, las estructuras difieren en el grado de desorden de las moléculas de agua. En un trabajo previo, se reportó el estudio estructural del complejo $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ por el método de Rietveld, y se evidenció que una molécula de agua en la estructura interacciona más débilmente que las otras dos¹². Desde el punto de vista térmico, algunos autores reportaron la descomposición completa de los complejos $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ y $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, encontrando que la misma ocurre hasta la formación de K_2CO_3 y óxidos metálicos del tipo M_3O_4 , a temperaturas cercanas a los 460 °C y 550 °C, respectivamente¹⁷⁻¹⁸. En ambos casos, la velocidad de calentamiento fue tal que no permitió estudiar el proceso de deshidratación de los mismos. Es por ello que en este trabajo se presenta el estudio de la deshidratación de los complejos $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ y

$K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, así como la caracterización estructural de los residuos utilizando difracción de rayos-X en muestras policristalinas.

Parte Experimental

Los complejos oxalato se sintetizaron siguiendo el procedimiento empleado en un reporte previo¹². Los cristales del complejo $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ son de color verde claro, mientras que los del complejo $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ son de color rojo oscuro. El estudio de deshidratación se realizó en un analizador térmico SDT Q600 de AT Instruments, en atmósfera de N_2 , mediante un flujo del gas de 100mL/min, a una velocidad de 10° /min. Las cantidades utilizadas en este análisis fueron de 9.46 mg para el complejo de hierro y 9.31 mg para el complejo de cromo. El estudio por difracción de rayos-X a temperatura controlada se realizó en el difractor de alta resolución de la línea ID31 del ESRF en Francia¹⁹, utilizando radiación con longitud de onda de 0.30966 Å. Una pequeña cantidad del complejo de hierro, se montó, a temperatura ambiente, dentro de un capilar de boro-silicato de 1.5 mm de diámetro. El capilar se hizo girar

aproximadamente 1 Hz y se calentó por medio de una pistola de aire. El experimento de difracción a temperatura controlada implicó incrementos de temperatura de $5^\circ C$ a partir de la temperatura ambiente, seguidos de un registro rápido con barrido continuo. Solo a las temperaturas donde aparecieron fases cristalinas se registró el patrón con incrementos de paso de 0.005° en 2θ y tiempos de conteo largos para su posterior evaluación. Los patrones de difracción de este complejo se midieron a $25^\circ C$ y $115^\circ C$.

Discusión de Resultados

Las figuras 1 y 2 muestran las curvas TGA-DTGA (pérdida de peso y primera derivada) y DSC para los complejos de hierro y cromo, respectivamente. En ambos casos se observa como el material al someterse a calentamiento desde temperatura ambiente comienza a presentar transiciones asociadas a procesos de pérdida de masa en forma continua hasta aproximadamente $140^\circ C$ para el complejo de hierro y $180^\circ C$ para el complejo de cromo. Las energías de deshidratación para ambos complejos se muestran en la Tabla 1.

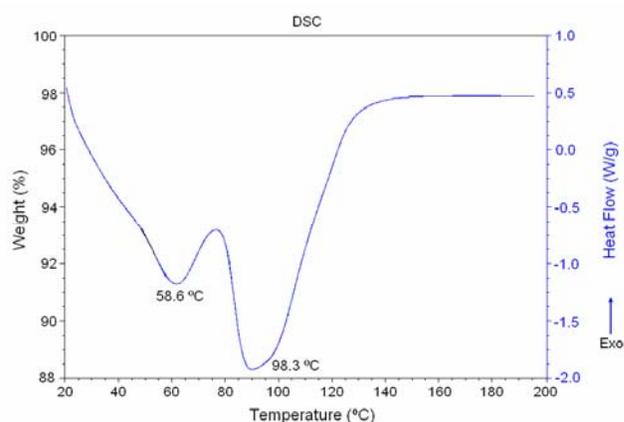
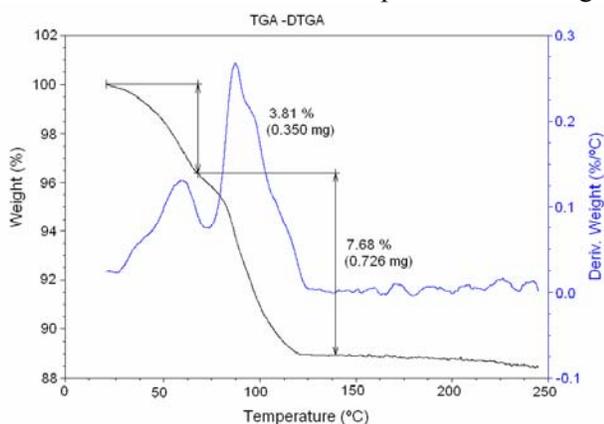


Figura 1. Curvas TGA-DTGA y DSC para el complejo $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$.

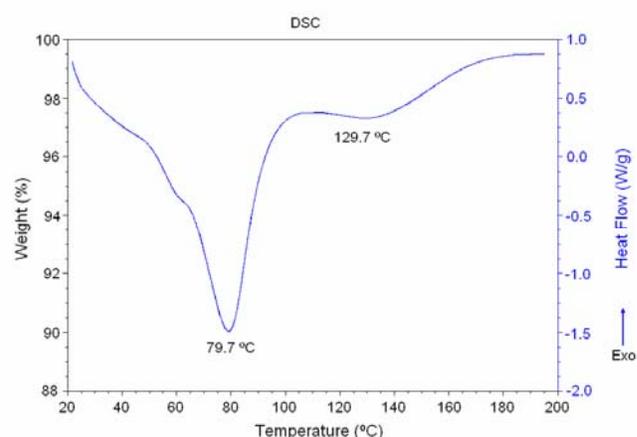
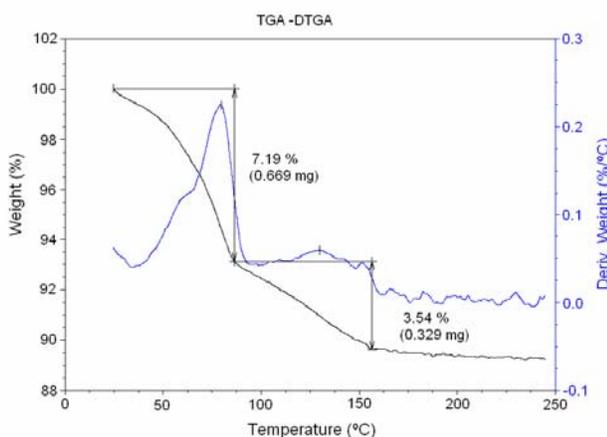


Figura 2. Curvas TGA-DTGA y DSC para el complejo $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$.

Tabla 1. Datos de la deshidratación térmica de los complejos $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ y $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$

			ΔH_{deh} (J/g)	Pm_{exp} (%)	Pm_{the} (%)
Paso 1	$K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$	$\rightarrow K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O + H_2O$	104.8	3.81	3.67
Paso 2	$K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$	$\rightarrow K_3Fe(C_2O_4)_3 + 2H_2O$	243.6	7.68	7.61
Paso 1	$K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$	$\rightarrow K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot H_2O + 2H_2O$	391.8	7.19	7.39
Paso 2	$K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$	$\rightarrow K_3Cr(C_2O_4)_3 + H_2O$	35.7	3.54	3.80

ΔH_{deh} = ΔH deshidratación; Pm_{exp} = Porcentaje de pérdida de masa experimental; Pm_{the} = Porcentaje de pérdida de masa teórico

En el caso del complejo de hierro (Figura 1), se evidencia que hasta la temperatura de 140 °C se producen dos transiciones las cuales se atribuyen (por el rango de temperatura en que aparecen) a la pérdida de moléculas de agua de hidratación presente en el material. La primera transición, con un máximo en 58.6 °C, corresponde a una pérdida de masa de 3.81% la cual está asociada con la pérdida de una molécula de agua. La segunda transición con un máximo en 98.3 °C, con una pérdida de masa de 7.68%, se atribuye al desprendimiento de dos moléculas de agua. En el proceso de deshidratación de este complejo se producen las fases dihidratada y anhidra, respectivamente. En la misma Figura se muestra la curva DSC del proceso de calentamiento, donde se aprecian dos endotermas que coinciden con los procesos de pérdida de masa en el TGA, siendo por tanto atribuidas a los procesos de deshidratación del material (ver Tabla 1). Por tanto, en la estructura existen tres moléculas de agua cristalográficamente diferentes, como se evidenció en el estudio estructural de la fase trihidratada¹².

Para el complejo de cromo (Figura 2), el estudio térmico muestra un comportamiento similar al registrado para el complejo de hierro. En este caso, primero ocurre la pérdida de dos moléculas de agua, la cual se observa en una primera transición en 79.7 °C, con porcentaje de pérdida de masa de 7.19 %. En una segunda transición, con temperatura 129.7 °C, se observa la pérdida del 3.54 % en masa, correspondiente a una molécula de agua. En el proceso de deshidratación del complejo de cromo, se producen las fases monohidratada y anhidra, respectivamente. El estudio por DSC muestra dos endotermas asociadas directamente a los procesos de deshidratación evidenciados en el TGA (ver Tabla 1).

Tabla 2. Parámetros de celda unidad obtenidos para el complejo de hierro.

Derivado		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	$M_{(20)}$ ^[16]	$F_{(20)}$ ^[17]
$K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$	$P2_1/c$	7.762(1)	19.937(3)	10.353(1)	107.75(1)	1526.0(2)	116.5	536.5 (0.008, 58)
$K_3Fe(C_2O_4)_3$	$P2_1/m$ ó $P2_1$	14.510(5)	13.669(7)	5.936(2)	105.86(8)	1132.9(3)	50.5	61.3 (0.0034, 126)

En ambos casos, los procesos ocurren por separado lo que indica que las moléculas de agua se encuentran interactuando de manera diferente en cada complejo. Por último se puede mencionar que después de los procesos de deshidratación del material estos son térmicamente estables hasta los 200 °C, temperatura a partir de la cual comienza el proceso de descomposición¹⁷⁻¹⁸.

La Figura 3 muestra los difractogramas de polvo de las fases trihidratada y anhidra del complejo $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, tomados a 25°C y 115°C. La fase dihidratada resultó ser muy poco cristalina y el patrón no se logró medir. El análisis de ambos patrones de difracción indica la presencia de una sola fase en cada caso. El indexado de los patrones se realizó utilizando el programa Dicvol04²⁰. Ambos complejos cristalizan en celdas monoclinicas con parámetros de celda unidad mostrados en la Tabla 2. En esta Tabla se indican también las figuras de mérito M_{20} ²¹ y F_{20} ²² del indexado. El estudio de las ausencias sistemáticas indica que la fase trihidratada pertenece al grupo espacial $P2_1/c$ (N° 19) tal y como se comprobó en el estudio estructural¹². Para la fase anhidra las ausencias sistemáticas (hkl : sin restricciones; $0k0$: $k = 2n+1$) indican que el material puede cristalizar en los grupos espaciales $P2_1/m$ (N° 11) y $P2_1$ (N° 4). A pesar que es lógico pensar en el grupo centrosimétrico $P2_1/m$, la determinación estructural de esta fase permitirá elucidar con precisión el grupo espacial en que cristaliza esta fase. Este trabajo se encuentra en progreso, junto con el estudio difractométrico del complejo de cromo.

En la Tabla 2 se observa como el volumen de la celda unidad sufre una contracción de aproximadamente 393 Å³, producto de la deshidratación completa del complejo.

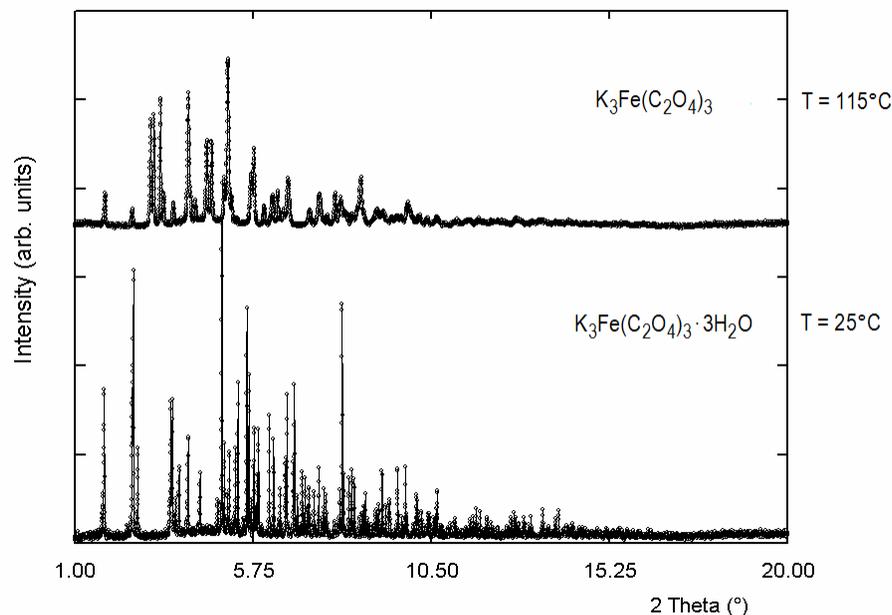


Figura 3. Difractogramas de las fases trihidratada y anhidra del complejo de hierro.

Conclusiones

El estudio de la deshidratación de los complejos $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ y $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ indica que la misma ocurre en dos etapas, con la formación de las fases dihidratada y anhidra para el complejo de hierro y las fases monohidratada y anhidra para el complejo de cromo. Las fases trihidratada y anhidra del complejo de hierro cristalizan en celdas monoclinicas con grupo espacial $P2_1/c$ y $P2_1/m$ ($P2_1$), respectivamente.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado gracias al CDCHT-ULA (Proyecto C-1148-02-08-A) y al FONACIT (Proyecto LAB-97000821). Los autores agradecen a los Drs. A.N. Fitch y M. Brunelli por la toma de datos de difracción de rayos-X en muestras policristalinas en el ESRF, Francia.

Referencias

- 1.- A.V. Zadesenets, E.Yu. Filatov, K.V. Yusenko, Yu.V. Shubin, S.V. Korenev and I.A. Baidina. Double complex salts of Pt and Pd amines with Zn and Ni oxalates-promising precursors of nanosized alloys. **Inorg. Chim. Acta**, **361**, 199-207 (2008).
- 2.- K.E. Neo, Y.Y. Ong, H.V. Huynh and T.S. Andy Hor. A single-molecular pathway from heterometallic MM' ($M = Ba^{II}$, Mn^{II} ; $M' = Cr^{III}$) oxalato complexes to intermetallic composite oxides. **J. Mater. Chem.**, **17**, 1002-1006 (2007).
- 3.- N. Deb. A mechanistic approach on the solid state thermal decomposition of bimetallic oxalate coordination compounds of Mn(II), Fe(II) and Cu(II) with cobalt. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, **78**, 24-31 (2007).
- 4.- N. Deb. Thermal investigations of $M[La(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$ ($M = Cr(III)$ and $Co(III)$). **J. Therm. Anal. Calorim.**, **67**, 699-712 (2002).
- 5.- T. Bataille, M. Louër, J.P. Auffredic and D. Louër. Crystal structure and thermal behavior of $La(H_2O)_2M(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ ($M = K, NH_4$) studied by powder X-ray diffraction. **Solid State Chem.**, **150**, 81-95 (2000).
- 6.- D. Taylor. Crystal structures of potassium tris(oxalato)chromate(III) and potassium tris(oxalato)aluminate(III) trihydrate - reinvestigation. **Aust. J. Chem.**, **31**, 1455-1462 (1978).
- 7.- E.H. Merrachi, B.F. Mentzen, F. Chassigneux and J. Bouix. Crystal-chemistry of monovalent-cation trisoxalato-metallates(III) .2. $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. **Rev. Chim. Miner.**, **24**, 56-67 (1987).
- 8.- T. Lis and J. Matuszewski. Structure of potassium tris(oxalato)manganate(III) trihydrate. **Acta Cryst.** **B36**, 1938-1940 (1980).
- 9.- R. Wartchow. Crystal structure of potassium sodium λ -tris(oxalato)ferrate(III), $K_{2.5}Na_{0.5}Fe(C_2O_4)_3$. **Z. Kristallogr New Cryst Struct.**, **212**, 83 (1997).
- 10.- PDF-ICDD Powder Diffraction File (Set 1-57), International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA, USA (2007).
- 11.- N. Bulc, L. Golic and J. Siftar. Structure of ammonium tris(oxalato) gallate(III) trihydrate, (I) $(NH_4)_3[Ga(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, and ammonium tris(oxalato)aluminate(III) trihydrate, (II) $(NH_4)_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. **Acta Cryst.** **C40**, 1829-1831 (1984).

- 12.- G.E. Delgado and A.J. Mora. Rietveld refinement of the crystal structure of potassium iron oxalate trihydrate from laboratory X-ray powder diffraction data. **Mat. Sci. Forum**, **378-381**, 655-658 (2001).
- 13.- J. Larionova, B. Mombelli, J. Sánchez and O. Khan. Magnetic properties of the two-dimensional bimetallic compounds $(\text{NBu}_4)[\text{M}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ (NBu_4 = tetra-n-butylammonium; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$; ox = oxalate). **Inorg. Chem.**, **37**, 679-684 (1998).
- 14.- C. Mathonière, C.T. Nuttall, S.G. Carling and P. Day. Ferrimagnetic mixed-valency and mixed-metal tris(oxalato)iron(III) compounds: Synthesis, structure, and magnetism. **Inorg. Chem.**, **35**, 1201-1206 (1996).
15. E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós and C.J. Gómez-García. Charge transfer salts of tetra thiafulvalene derivatives with magnetic iron(III) oxalate complexes: $[\text{TTF}]_7[\text{Fe}(\text{ox})_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{TTF}]_5[\text{Fe}-2(\text{ox})_5] \cdot 2\text{PhMe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{TMTTF}]_4[\text{Fe}-2(\text{ox})_5] \cdot \text{PhCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (TMTTF = tetramethyltetra thiafulvalene). **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, **2**, 205-210. (2000).
- 16.- G.E. Delgado, A.J. Mora and V. Sagredo. Magnetic susceptibility and crystal structure analysis of potassium iron oxalate trihydrate. **Physica B**, **320**, 410-412 (2002).
- 17.- D. Broadbent, D. Dollimore and J. Dollimore. The thermal decomposition of oxalates. Part IX. The thermal decomposition of the oxalate complexes of iron. **J. Chem. Soc. A**, 451-454 (1967).
- 18.- L. Jun., Z. Feng-Xing, R. Yan-Wei, H. Yong-Qian and N. Ye-Fei. Thermal kinetic TG-analysis of metal oxalate complexes. **Thermochim. Acta**, **406**, 77-87 (2003).
- 19.- A.N. Fitch. The high resolution powder diffraction beam line at ESRF. **J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.**, **109**, 133-142 (2004).
- 20.- A. Boultif and D. Löuer. Powder pattern indexing with the dichotomy method. **J. Appl. Cryst.**, **37**, 724-731 (2004).
- 21.- P.M. de Wolff. A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing. **J. Appl. Cryst.**, **1**, 108-113 (1968).
- 22.- G.S. Smith and R.L. Snyder. F_N : A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. **J. Appl. Cryst.**, **12**, 60-65 (1979).