



50
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO 2EJ

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE UN DIMERO
HIDROLITICO HETEROMETALICO DE IRIDIO (III)-
CROMO (III)



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

VANESAA AUREA SANCHEZ ORTIZ



MEXICO, D. F.,

MAYO DE 1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

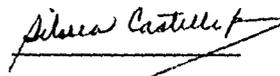
Jurado Asignado

Presidente:	Prof. Lena Ruiz Azuara
Vocal:	Prof. Ernestina Cervera Flores
Secretario:	Prof. Silvia Elena Castillo Blum
1er. suplente:	Prof. José Federico del Río Portilla
2do. suplente	Prof. Ana María Sosa Reyes

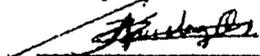
Sitio donde se desarrolló el tema:

**Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado
de la Facultad de Química de la UNAM.**

Asesor: **Dra. Silvia E. Castillo Blum.**



Sustentante: **Vanesa Aurea Sánchez Ortiz**



Dedico este trabajo especialmente a mis padres: a los cuales les agradezco sus cuidados y preocupaciones por darme lo mejor de ellos ya que forman el pilar de mi persona.

A mis dos hermanos: Erwin y Morelia, que me han soportado por todos estos años y a mi abue por siempre creer en mí.

AGRADECIMIENTOS

A mis tíos: Rogelio, Carlos, Pilar, Adriana, Mauricio y Rodolfo por siempre darme su confianza.

A Federico por compartir los momentos buenos y malos.

A la Dra. Silvia Castillo Blum por su gran apoyo y permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

A todos los profesores que contribuyeron a mi formación académica.

A Gabriela Guerra y Gabriela Parra por darme su amistad.

A los niños preparatorianos: Beatriz, Carlos, Armando, Arturo, Alberto y Edgar por la diversión en los momentos tormentosos de estudio.

A los grandes amigos que logra uno hacer en la Facultad de Química: Yuri, Mariana, César, Vanessa, Fernando, Dara, Chedy, Marisol, Laura, Luis Miguel, Kira, Juan Pablo, Alberto Toxqui, Maru, Erika, Juan Carlos, Martha, Mónica y Alejandro por ser como son.

A los pequeños de la generación 91 que trabajan en el laboratorio 214: Agueda, Gerardo, Julia, Conchita, Carmina y Zittali por darme su apoyo en los momentos traumáticos con los compuestos acuosos.

A las personas que también viven en los laboratorios del Dep. de Química Inorgánica de la Div. de Estudios de Posgrado y que me han dado su ayuda.

Le agradezco a el H. Jurado por el tiempo otorgado a la revisión de este trabajo, así como a la Dra. Ma. Leticia Rosales Hoz por haberme facilitado el equipo de Absorción Atómica y las soluciones estándares para realizar el estudio de cromo. De la misma manera le agradezco a la Dra. Josefina de Gyves por la realización de las determinaciones de las concentraciones de los metales por ICP. y a Fundación UNAM por la beca otorgada

Indice

	Página
Resumen	1
1. Antecedentes	3
1.1 El elemento cromo	
1.1.1 Propiedades Físicas.	
1.1.2 Propiedades Químicas.	
1.2 Química del cromo(III).	
1.2.1 Hidrólisis del cromo(III) y procesos relacionados	
1.3 El elemento iridio.	
1.3.1 Propiedades Físicas.	
1.3.2 Propiedades Químicas.	
1.4 Complejos de iridio(III).	
1.5 Dímeros hidrolíticos.	
2. Objetivos	14
3. Sección Experimental	15
3.1 Síntesis de la solución acuosa de perclorato de hexaacuacromo(III)	
3.1.1 Síntesis de la solución de hexaacuacromo(III)	
3.1.2 Determinación de la concentración de cromo	
3.2 Síntesis de la solución acuosa de perclorato de hexacuaiiridio(III)	
3.2.1 Síntesis de la solución de hexacuaiiridio(III)	
3.2.2 Determinación de la concentración de iridio.	
3.3 Síntesis de la solución del dímero hidrolítico de Cr-Cr	
3.4 Síntesis de la solución de perclorato del dímero hidrolítico de Ir-Cr	
3.4.1 Síntesis de la solución del dímero hidrolítico de Ir-Cr	
3.5 Cromatografía de intercambio iónico	
3.5.1 Preparación de la resina de intercambio iónico	
3.5.2 Purificación de la solución de hexaacuaiiridio(III)	
3.5.3 Purificación de la solución del dímero hidrolítico de Ir-Cr	
3.6 Análisis del dímero hidrolítico de Ir-Cr	
3.6.1 Determinación de la concentración de iridio y cromo en el dímero	

	Página
3.7 Equipo empleado	
3.8 Reactivos	
4. Resultados y Discusión	25
4.1 Preparación de los iones acua $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	
4.1.1 Síntesis y análisis del ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	
4.1.2 Síntesis y análisis del ion $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	
4.1.3 Síntesis del dímero hidrolítico heterometálico $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$	
5. Conclusiones	49
6. Referencias	51

Resumen

En este trabajo de tesis se ha realizado la síntesis y caracterización de la especie hidrolítica dimérica de iridio-cromo.

Para sintetizar la especie hidrolítica dimérica primero se obtuvieron los monómeros acuosos $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Las técnicas de síntesis seguidas para cada uno ya se encontraban informadas en la literatura, así como sus espectros de absorción electrónica en el UV-visible, que se utilizan para identificar y determinar la pureza de los compuestos sintetizados. Las bandas de absorción son:

Compuesto	Longitudes de onda (nm)
$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	265 y 310
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	666, 574, 408 y 264

A partir de los compuestos monoméricos se realizaron diferentes experimentos para la síntesis del dímero hidrolítico variando los siguientes parámetros: temperatura, pH y tiempo de reacción para encontrar las condiciones óptimas, que se presentan a continuación:

Compuesto	$[\text{C}]_0$ (mol/L)	pH	Volumen
$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.1281×10^{-3}	13	5 ml
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0.09814	2	0.12ml

T = 0° C , t = 15 min de reacción.

El compuesto se purificó utilizando una resina de intercambio iónico (catiónica), observándose una sola banda cuando se cargó la resina y se eluyó, lo cual indica que bajo las condiciones de reacción empleadas se obtiene una sola especie.

Para la caracterización del dímero hidrolítico se analizaron los metales por ICP (Plasma Inductivamente Acoplado), obteniéndose la concentración de cada uno de los metales. A partir de este estudio se supo que la relación molar de átomos de Ir y Cr es 1:1.

El estudio de la carga de la especie se realizó cualitativa y cuantitativamente mediante resinas de intercambio iónico. Ambos estudios proporcionaron resultados que corroboraron que la carga de la especie es 4+, lo cual permitió caracterizar la especie como el compuesto dimérico hidrolítico de los dos metales inertes Ir-Cr.

El espectro de absorción electrónica característico del dímero presenta máximos de absorción en 346 nm y 244 nm.

1. Antecedentes.

Se han caracterizado los iones acua de metales de transición $M^{3+} = Cr^{(6)}, Rh^{(10)}, Ru^{(31)}, Ir^{(6)}$, del tipo $[M(H_2O)_6]^{3+}$, y se han hecho algunos estudios de reactividad de estas especies que prueban la inercia hacia los procesos de sustitución.

1.1. El elemento Cromo.

1.1.1. Propiedades Físicas.

El cromo fue descubierto por Nicolas-Louis Vauquelin in 1797 en Siberia en el mineral $PbCrO_4$ (Plomo rojo). En 1798, se purificó el nuevo metal por reducción de CrO_3 con carbón de leña a altas temperaturas.

En 1798, Tobias Lowitz y Martin Heinrich Klaproth independientemente obtienen cromo de cromita $Fe(CrO_2)_2$, la cual presenta una composición ideal para la obtención del cromo ya que contiene 68% Cr_2O_3 y 32% FeO con vestigios de magnesia, alúmina y sílica.

El cromo metálico es producido comercialmente por la reducción de Cr_2O_3 con aluminio, silicio o carbón.

Es un metal gris pardo, duro, lustroso y quebradizo (p.f. $1903 \pm 10^\circ C$)⁽⁷⁾.

1.1.2. Propiedades Químicas.

El cromo presenta configuración electrónica $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Esta distribución de los electrones más externos es favorecida con respecto $3d^4 4s^2$ porque la configuración de capa semillena incrementa la estabilidad. La capa semillena es la configuración elegida antes que el estado $S(L=0)$, supuestamente por la gran importancia en la energía de intercambio⁽¹⁾. El orbital d es el que

cierra y delinea la superficie del ion donde los electrones interactúan con el medio químico

El cromo es resistente al ataque de una gran variedad de compuestos químicos a temperatura normal pero reacciona con muchos de éstos a temperaturas elevadas. La proporción de corrosión del cromo por O_2 , H_2O , SO_2 y CO_2 es una función de la temperatura. Durante la electrodeposición el cromo absorbe considerables cantidades de H_2 . Reacciona lentamente con ácido sulfúrico diluido, no es atacado por ácido fosfórico y es resistente al ataque de muchos ácidos orgánicos incluyendo al ácido fórmico, cítrico y tartárico, pero es atacado lentamente por ácido acético^(2,3).

Es insoluble en ácido nítrico y agua regia^(2,3) ya que dichos ácidos pasivan al cromo. La pasivación es la formación de una capa de óxido sobre la superficie del metal que ya no permite que el metal continúe oxidándose.

El cromo reacciona con hidróxidos a altas temperaturas pero no con carbonatos alcalinos, es rápidamente oxidado por nitratos y cloratos.

El cromo forma muchos compuestos coloridos y paramagnéticos.

Presenta los siguientes estados de oxidación: 2-, 1-, 0, 1+, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+ los más comunes y estables son: 2+, 3+ y 6+; el más alto estado de oxidación, 6+, corresponde a la suma de los números de electrones de los orbitales 3d y 4s. Los bajos estados de oxidación, 2-, 1-, 0 y 1+ se presentan en el cromo en compuestos semejantes a carbonilos, nitrosilos y complejos organometálicos. El cromo en estos bajos estados de oxidación es fuertemente reductor. El estado de oxidación más bajo conocido en solución acuosa es 2+; (III) es el estado de oxidación más estable e importante. El cromo (III) forma algunos compuestos binarios semejantes a Cr_2O_3 , Cr_2S_3 y los haluros CrX_3 ($X = F, Cl, Br, I$).

De cualquier manera, la química de solución del Cr(III) es casi enteramente la química de coordinación y de compuestos quelatos de los cuales muchos son conocidos. Sólo se han purificado unos pocos compuestos de Cr^{4+} y Cr^{5+} ⁽¹⁾, ya

que comúnmente los compuestos en estos estados de oxidación son intermediarios en la reducción de compuestos de Cr^{6+} , además no hay compuestos de Cr^{4+} y Cr^{5+} en solución acuosa ya que rápidamente se reducen a Cr^{3+} o se oxidan a Cr^{6+} . Todos los compuestos de Cr^{6+} contienen oxígeno excepto el CrF_6 . Los compuestos de Cr(VI) son agentes oxidantes completamente efectivos. El cromo forma varios peróxidos, cuando está en compuestos de Cr^{6+} , Cr^{5+} y Cr^{4+} .

1.2 Química del cromo (III), d^3 .

Existen muchos complejos de cromo(III) que, con algunas excepciones son hexacoordinados. La característica principal es su relativa inercia cinética en solución acuosa, a esto se debe que puedan aislarse muchas especies complejas y el que una gran parte de la química clásica de los complejos estudiada por los primeros investigadores, en especial por S.M. Jørgensen y A. Werner, se refiere al cromo.

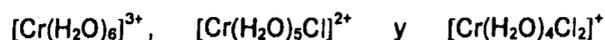
Estas sustancias se conservan bien en solución, aún cuando sean termodinámicamente inestables.

1.2.1 Hidrólisis del cromo(III) y procesos relacionados.

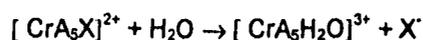
El cromo(III) se caracteriza por tener una tendencia a formar complejos polinucleares muchos de este tipo de compuestos han sido purificados y caracterizados. La polimerización del Cr(III) es el resultado de la hidrólisis y de reacciones de asociación. Los complejos de este tipo constan desde dímeros hasta polímeros, con características de coloides y de precipitados de hidróxido de Cr(III) . Bajo ciertas circunstancias, se ha notado que dichas reacciones son

inevitables en medios neutros, básicos e igualmente probable en medios ligeramente ácidos.

Las sales de cromo (cloruros, sulfatos, nitratos, etc.) son complejos acua caracterizados por iones semejantes a:



En solución acuosa, al reemplazar grupos de coordinación por moléculas de agua es común la siguiente reacción:



La reacción anterior depende de varios factores incluyendo la tendencia relativa de coordinación del H_2O y X^- , y la concentración de X^- .

Los complejos acua se comportan como ácidos, la acidez de dichas soluciones se explica por la ecuación siguiente:



El equilibrio puede ser desplazado hacia la derecha por calor y por adición de una base. El orden de la magnitud de la primer constante de hidrólisis es 10^{-4} (4). Como el pH de la solución del Cr(III) cambia, el equilibrio se desplaza y muchas de las moléculas de agua coordinadas pueden convertirse en grupos OH.

Se ha sintetizado el ion hexaacuacromo(III) presentando una estructura octaédrica regular, en solución acuosa, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, el valor de pKa es 4.0. Se han asignado las tres transiciones permitidas en el espectro electrónico de absorción en la región UV - visible⁽⁵⁻⁶⁾

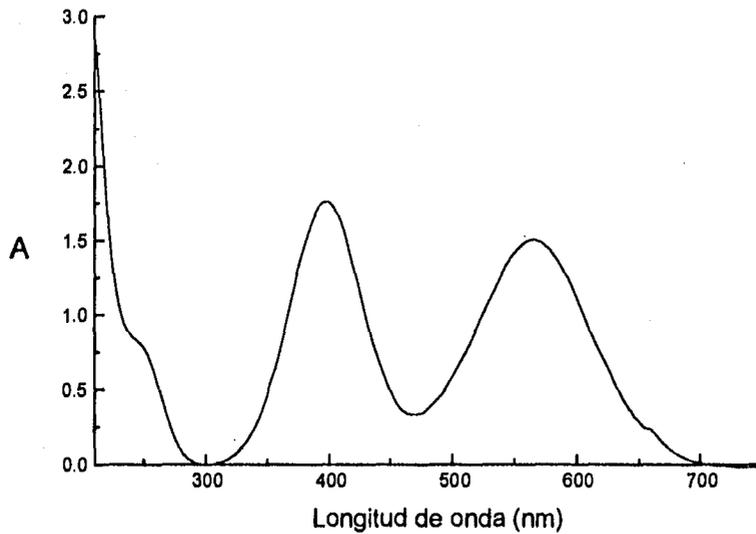
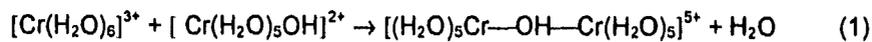


Fig 1.1. Espectro de absorción electrónica en la región de UV-visible del $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

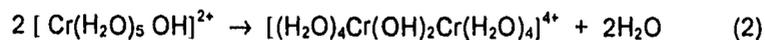
Las longitudes de onda que corresponden a los máximos de absorción y sus correspondientes coeficientes de extinción molar son : 408 nm, $15.6 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$; 574 nm , $13.4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$; 264 nm , $4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$

Puede dar una nueva reacción, resultando la formación de complejos polinucleares que consisten de cadenas o anillos de iones $\text{Cr}(\text{III})$ conectados por enlaces de grupos $\text{OH}^{(7)}$.

El primer paso en este proceso puede ser el siguiente:



ó



El diol producido por la segunda reacción es estabilizado por cuatro enlaces que forman un anillo, existe una fuerte tendencia a convertir un complejo con un solo enlace puente a un complejo con un doble enlace de puente. Este diol se produce por polimerización de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ó la oxidación de Cr(II) por oxígeno molecular en solución ácida diluida, ó calentando una mezcla equimolar de nitrato de Cr(III) y NaOH ó ebulviendo una solución acuosa de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (7).

El diol y muchos otros productos polinucleares contienen moléculas de agua (o grupos que pueden ser desplazados por moléculas de agua) y todavía pueden actuar como ácidos, es decir; producirán iones H^+ y por lo tanto quedarán grupos OH coordinados. Así un proceso continuo de formación de cadenas unidas por puentes de OH⁻ puede dar como resultado la formación de moléculas grandes. Bajo condiciones apropiadas los agregados pueden alcanzar dimensiones coloidales. La última consecuencia es la precipitación de "hidróxido de cromo", el hidrato $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, un complejo tridimensional(7).

Ligantes semejantes al sulfato y acetato (y iones carboxilato) pueden también actuar como enlaces para formar puentes. Un máximo de tres enlaces (semejantes o diferentes) pueden formarse entre dos átomos de cromo.

1.3. El elemento Iridio.

1.3.1 Propiedades Físicas.

El iridio fue descubierto por Smithson Tennant en 1804. El iridio se presenta en cantidades extremadamente pequeñas en estado natural, existiendo una abundancia relativa en la litósfera de aproximadamente 10^{-7} % en cierto número de depósitos conocidos, en los Montes Urales, Colombia, Ontario, Transvaal, etc. El iridio se suele encontrar asociado con otros elementos de grupo VIII B (Ru,

Rh, Os, Pd, Pt, Fe, Co, Ni). Los procesos de obtención del metal son muy complicados pero se logra obtener el metal con un 99.7% de pureza.

El Iridio presenta el más alto peso específico de todos los elementos. Es quebradizo y considerablemente más duro que el platino, (p.f 2443° C)

1.3.2 Propiedades Químicas.

El iridio presenta un número atómico igual a 77 y la configuración electrónica es $[Xe] 4f^{14} 5d^7 6s^2$ con peso atómico de 192.22 g/mol. Esta distribución de los electrones más externos es favorecida porque se incrementa la estabilidad de la capa 5d . Se puede hacer una analogía con la configuración del Cr.

Es absolutamente noble y no es atacado por agua regia . El metal reacciona con oxígeno a altas temperaturas formando el dióxido. El iridio es atacado por cloro a altas temperaturas y por una mezcla de hidróxido de potasio y nitrato de potasio en fusión, el último tratamiento da el dióxido IrO_2 . Cuando se pasa cloro sobre una mezcla caliente de iridio y cloruro de potasio, se producen cristales negros de $K_2[IrCl_6]$. El metal es atacado por ácido clorhídrico sólo en presencia de un agente fuertemente oxidante como el $NaClO_3$ a 120° C.

Al igual que para el rodio, los números de oxidación del +1 al +3 son importantes, pero el iridio forma varios compuestos con halógenos muy estables y con donadores como el oxígeno, en los cuales el estado de oxidación es +4. En reacciones de adición, los otros estados de oxidación son confinados a muy pocos compuestos. Con pocas excepciones, donadores como el fósforo, arsénico y sulfuro reducen el Ir(IV) a Ir(III).

Los complejos de Ir(I), planos cuadrados, son parecidos a los de Rh (I) y éstos se presentan con CO, olefinas y fosfinas terciarias como ligantes. Como ligantes

éstos complejos son capaces de experimentar reacciones de adición oxidativa dando complejos hexacoordinados de Ir(III)⁽⁷⁾.

1.4 Complejos de Iridio (III), d⁶.

El iridio (III) es un ion d⁶ con configuración (t_{2g})⁶, dado que es un metal de la tercer serie de transición la mayoría de los compuestos de Ir(III) son octaédricos como consecuencia todos estos compuestos son diamagnéticos, el número de coordinación es casi siempre seis.

El Ir(III) es una clase de aceptor que forma complejos con ligantes suaves como: CO, fosfinas, arsinas, tioéteres y ion ioduro. Se conocen complejos con los ligantes Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻, SCN⁻, NO²⁻, MR₃ (M= P, As, Sb), R₂S y CO, del tipo [Ir X₆]³⁻ donde X = algún ligante de los anteriormente mencionados.

Existe un número grande de complejos hidroxilo conteniendo fosfinas o arsinas; pocos de estos complejos contienen un grupo carbonilo.

El K₃[IrCl₆] puede obtenerse por reducción de K₂[IrCl₆], usando oxalato o alcohol etílico como agente reductor. Las sales de potasio y amonio son moderadamente solubles en agua, pero las sales de rubidio y cesio son sólo parcialmente solubles⁽¹⁾.

Se ha demostrado que el cambio de valencia del Ir entre [IrCl₆]³⁻ y [IrCl₆]²⁻ es rápida en solución de ácido diluida, y se conoce que el parámetro del campo cristalino (10Dq) para el [IrCl₆]³⁻ es 25000 cm⁻¹.

Beutler y Gamsjäger fueron los primeros en reportar la preparación del ion hexaacuairidio(III), [Ir(H₂O)₆]³⁺ en 1976, quienes posteriormente informaron la determinación del número de coordinación del ion acuairidio(III)⁽¹⁾. Se prepararon cristales de perclorato de iridio(III) hidratado. Se registró su patrón de Rayos X y se comparó con el de [Rh(H₂O)₆]³⁺ (ClO₄)₃ siendo casi idénticos. Los estudios

espectroscópicos de U.V - visible fueron un gran soporte para la determinación de la geometría octaédrica⁽²⁵⁾.

1.5 Dímeros hidrolíticos.

El interés en la hidrólisis y polimerización hidrolítica de iones metálicos en solución acuosa es la primacía de numerosos estudios en sistemas relacionados. Se presentan mezclas de especies en equilibrio, y la purificación y caracterización de cada una de las especies se convierte en incierta, por lo que se dificulta la asignación tanto de las fórmulas como de las constantes de equilibrio. Existen casos en los que las especies involucradas son inertes, se interconvierten lentamente, así que hay la posibilidad de analizar el sistema, separando los componentes individuales en su forma pura. Entonces, el establecimiento de la existencia de la especie hidrolizada es segura y la oportunidad de probar la estructura es más grande⁽⁹⁾.

La polimerización hidrolítica de Cr^{3+} fue el sujeto de numerosas investigaciones⁽¹⁰⁻²⁰⁾. Se obtuvo una cantidad importante de información acerca de la estructura y propiedades de una serie de oligómeros hidrolíticos, incluyendo datos cinéticos y termodinámicos. La inercia del Cr(III) fue un factor importante en el desarrollo de esta química, en virtud de que fue posible purificar una serie de oligómeros de Cr(III) . El éxito de este trabajo estimuló el interés de estudiar el comportamiento hidrolítico de otros centros metálicos cinéticamente inertes e iniciar investigaciones de Rh^{3+} ⁽¹²⁾.

Numerosos investigadores han empleado una variedad de métodos para sintetizar polímeros hidrolíticos de Cr(III) . Uno de los primeros fueron los que utilizó Bjerrum, donde determina el grado de hidrólisis⁽²¹⁾; medida por la concentración del ion hidrógeno, mediante el uso de un electrodo de vidrio. La hidrólisis da especies tanto monoméricas como poliméricas⁽⁹⁾.

La dependencia en la concentración del ion cromo, establece la fórmula estequiométrica $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, para la polimerización simple en solución ácida diluida y, midiendo la constante de equilibrio, para la formación, a partir de Cr^{3+} a $75^\circ\text{-}100^\circ\text{C}$ ⁽⁸⁾.

En adición, se ha postulado la existencia de $\text{Cr}_6(\text{OH})_{12}^{8+}$ y $\text{Cr}_{12}(\text{OH})_{30}^{8+}$ e informado muchos valores correctos para las constantes de formación.

Subsecuentemente, en los trabajos de Bjerrum y otros investigadores ⁽¹⁹⁾ se llegó a la misma conclusión acerca de la formación de un complejo binuclear. Más recientemente, Laswick Plane ⁽⁵⁾ y Finholt ⁽²³⁾ exploraron la inercia de los polímeros hidrolíticos de $\text{Cr}(\text{III})$, purificaron cada especie individual mediante el uso de resinas de intercambio iónico.

Una solución de nitrato o perclorato de cromo se mantuvo a reflujo por varias horas a 100°C , obteniéndose un monómero de $\text{Cr}(\text{III})$, un dímero de fórmula $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ y en una menor cantidad un polímero mayor, de alta carga, presumiblemente un trímero. Ardon y Plane ⁽¹²⁾ mostraron que el dímero fue idéntico al producto principal de oxidación de la solución de perclorato de cromo.

Así, proveen un método conveniente para la preparación del dímero. El carácter del dímero fue confirmado por el abatimiento del punto de congelación. De las dos posibles fórmulas estequiométricas $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ y Cr_2O^{4+} , la forma correcta fue mostrada, a través de estudios isotópicos por Kolaczowski y Plane ⁽¹⁴⁾.

Algunas investigaciones sobre polímeros hidrolíticos de iones metálicos cinéticamente inertes semejantes al Cr^{3+} , Rh^{3+} e Ir^{3+} ⁽¹⁰⁻²⁰⁾ empezaron a proporcionar valiosa información acerca de oligómeros formados al principio de la polimerización, así como datos cinéticos y termodinámicos acerca de la formación, rompimiento y reacciones de interconversión de oligómeros hidrolíticos individuales ⁽³²⁻³⁴⁾.

En el caso del $\text{Cr}(\text{III})$, se incluyen datos de oligómeros como el tetrámero, mientras que para el $\text{Rh}(\text{III})$, el dímero fue más extensamente estudiado.

Los dímeros hidrolíticos de Cr(III) y Rh(III) fueron preparados y se confirmó el hecho de que en su estructura tienen dos grupos puente hidroxilo, $[(\text{H}_2\text{O})_4 \text{M} (\mu\text{-OH})_2 \text{M} (\text{OH}_2)_4]^{4+}$ ⁽²⁴⁾. En el caso del Ir(III), se purificó un dímero y se utilizaron datos de RMN O^{17} para establecer el hecho de que presenta la misma estructura que sus análogos Cr(III) y Rh(III) ⁽²⁵⁾.

Se informa en la literatura la síntesis de un dímero hidrolítico heterometálico de Cr(III) y Rh(III), en donde se detallan los experimentos para la síntesis, así como la caracterización y estructura de Rayos X del dímero heterometálico, considerándose que es el primero de su clase.

El oligómero heterometálico fue generado, por la lenta adición de una solución de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en HClO_4 (pH 2) sobre hielo, a una solución alcalina de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ pH 13. La solución de Rh^{III} fue vigorosamente agitada durante la adición de Cr^{III} para asegurar la mezcla total de los reactivos. La solución resultante fue acidificada a un pH de 2. La mezcla de oligómeros fue cargada en una resina de intercambio iónico para la purificación.

A la fracción de la elución correspondiente a la nueva especie se le trató con imidazol y posteriormente con el ácido sulfónico del 2-mesitileno para obtener cristales.

A los cristales obtenidos se les hizo un análisis por difracción de Rayos-X.

Por lo tanto aparte de la estequiometría y la carga del complejo, y el conocimiento de los estados de oxidación de los dos metales, se puede establecer que los dos átomos metálicos están unidos a través de grupos hidroxilo y que los restantes sitios de coordinación de cada metal son ocupados por ligantes agua ⁽²⁴⁾.

2. Objetivos.

El estudio de polímeros hidrolíticos de iones metálicos cinéticamente inertes semejantes a $\text{Cr}^{(III)}$, $\text{Rh}^{(III)}$ e $\text{Ir}^{(III)}$ han dado una información valiosa acerca de los oligómeros formados en la primer etapa de polimerización. Sin embargo se ha trabajado poco en el estudio de especies hidrolíticas bimetálicas de dichos iones.

Por lo cual en el presente trabajo se estudiará el sistema de Ir-Cr con los siguientes objetivos:

- Síntesis de la especie hidrolítica bimetálica de Ir-Cr.
- Caracterización del dímero hidrolítico de Ir-Cr.

3. Sección Experimental.

Se realizó la síntesis de los compuestos de coordinación, hexaacuairidio (III) y hexaacuacromo (III) que se utilizaron como materias primas para la síntesis del dímero hidrolítico de iridio-cromo.

3.1 Síntesis de la solución acuosa de perclorato de hexaacuacromo(III).

3.1.1 Síntesis de la solución de hexaacuacromo(III).

Se sintetizó el ion hexaacuacromo(III) en solución acuosa de HClO_4 1.0 M, mediante la reacción de CrO_3 (0.9971 g ; 9.9714 mmol) con solución de H_2O_2 al 30% (7.8 mL) en solución acuosa de HClO_4 1.0 M (92.1 mL). Se calentó la solución a 50 °C en baño de agua durante 20 minutos con objeto de favorecer la reacción de reducción del cromo(VI) y eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno. Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en la región ultravioleta-visible y se comparó con el informado en la literatura⁽⁵⁾.

3.1.2 Determinación de la concentración de cromo.

Posteriormente se realizó el análisis de cromo en la solución mediante espectrometría de absorción atómica, para lo cual se preparó una curva estándar de cromo, en que las soluciones contenían 5.0 ppm, 3.0 ppm y 1.0 ppm de cromo, en HNO_3 1.0 M. Se hicieron diluciones de la muestra por analizar de forma que la lectura que daba el equipo fuera intermedia entre las de las tres soluciones.

La concentración de la solución fue de 0.0987 M.

3.2 Síntesis de la solución acuosa de perclorato de hexaacuairidio(III).

3.2.1 Síntesis de la solución de hexaacuairidio(III)

Se disuelve 1g (2.4678 mmol) de hexacloroiridato(IV) de sodio en 600 mL de una solución acuosa $\approx 0.1\text{M}$ de NaOH, se observa cambios de color en la solución de rojo a verde en unos minutos. La solución se mantiene a una temperatura de $35\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas mediante un baño termostático. El cambio gradual de coloración de verde a amarillo claro es indicativo de la completa sustitución de Cl por OH. Cuando se observa la aparición del primer tinte azul, se adicionan 200 mg de ácido ascórbico para evitar la oxidación de Ir(III) a Ir(IV). Se enfría la solución a temperatura ambiental y se adiciona ácido perclórico 2.0 M hasta tener un pH de 8. Se centrifuga el precipitado de $[\text{Ir}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (color amarillo). Se redisuelve en ácido perclórico 1.0 M y se purifica mediante cromatografía de intercambio iónico empleando la resina catiónica Dowex 50 W X 2.

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en la región ultravioleta-visible y se comparó con el informado en la literatura⁽²⁵⁾.

3.2.2 Determinación de la concentración de iridio.

Se analizó el contenido de iridio en la muestra espectrofotométricamente. Se toma una alícuota de la solución de iridio (se calcula que contenga aproximadamente 5 mg (0.0260 mmol de iridio) y se oxida a iridio(IV) mediante su digestión con 20 mL de ácido perclórico concentrado, por un periodo de 2 hrs. Durante este tiempo, se agrega más ácido perclórico para mantener el volumen. La solución se concentra a un volumen final de 6 mL. Posteriormente se lleva a un volumen de 50 mL con solución de HClO_4 1.15 M - NaCl 1.10 M. Se tapa el matraz y se mantiene a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas. Después de este lapso, la solución resultante, que se encuentra en un matraz bola, se calienta a ebullición durante una hora, tapado con vidrio de reloj para que se desprenda el cloro formado como

subproducto de la reacción. Se obtiene el espectro de absorción y se determina la concentración de la solución utilizando el coeficiente de extinción molar en 486 nm ($\epsilon = 2963.19 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$). El coeficiente de extinción molar se había obtenido previamente a partir del espectro de disoluciones de $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, de tres concentraciones diferentes y promediando el valor de ϵ para la longitud de onda apropiada

La concentración de la solución de hexaacuairidio(III) es $2.1281 \times 10^{-3} \text{ M}$.

3.3 Síntesis de la solución del dímero hidrolítico de Cr-Cr.

Se sintetizó el dímero hidrolítico de cromo, a partir de cloruro de cromo(II) 0.246 g (2.0 mmol) que se disolvió en ácido perclórico 2.0 M (100 mL). Tanto el cloruro de cromo(II) como el ácido perclórico se desgasificaron en línea de vacío bajo atmósfera inerte de nitrógeno antes de llevar a cabo la reacción.

Se trasvasó el ácido perclórico en el matraz que se encontraba el cloruro de cromo(II) , mediante la técnica de Schleck.

La formación del dímero es directa obteniéndose una solución azul-verdosa. Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en el UV-visible y se comparó con el reportado por la literatura⁽⁹⁾.

3.4 Síntesis de la solución de perclorato del dímero hidrolítico de Ir-Cr.

3.4.1 Síntesis de la solución del dímero hidrolítico de Ir-Cr.

Se realizaron 4 experimentos en los que se variaron los siguientes parámetros: tiempo de reacción, temperatura y pH.

Experimento 1.

Compuesto	[C] ₀ (mol/L)	pH	Volumen	Temp. (°C)	Tiempo
[Ir(H ₂ O) ₆] ³⁺	2.1281 X 10 ⁻³	13	5 mL	0	4 h
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	0.09814	2	0.12 mL	0	4 h

Experimento 2

Compuesto	[C] ₀ (mol/L)	pH	Volumen	Temp. (°C)	Tiempo
[Ir(H ₂ O) ₆] ³⁺	2.1281 X 10 ⁻³	11	5 mL	0	1 h
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	0.09814	2	0.12 mL	0	1 h

Experimento 3

Compuesto	[C] ₀ (mol/L)	pH	Volumen	Temp. (°C)	Tiempo
[Ir(H ₂ O) ₆] ³⁺	2.1281 X 10 ⁻³	13	5 mL	0	15 min
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	0.09814	2	0.12 mL	0	15 min

Experimento 4

Compuesto	[C] ₀ (mol/L)	pH	Volumen	Temp. (°C)	Tiempo
[Ir(H ₂ O) ₆] ³⁺	2.1281 X 10 ⁻³	13	5 mL	-5	30 min
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	0.09814	2	0.12 mL	-5	30 min

Las condiciones óptimas fueron las del experimento 3 y el desarrollo fue: a 5 mL de la solución de hexaacuairidio(III) (6.5075×10^{-3}) en ácido perclórico 2.0 M, se le adicionó una solución saturada de NaOH, hasta que el pH fue de 13. La solución se mantuvo a 0° C durante todo el tiempo de reacción. Se adicionó 0.33 mL de la solución de hexaacuacromo(III) (0.0987 M) con agitación constante, el

tiempo de reacción fue 15 min. Posterior al tiempo de reacción se le adicionó ácido perclórico 4.0 M hasta llegar a un pH de 2 para detener la reacción.

El curso de la reacción se siguió espectrofotométricamente.

En todos los experimentos la solución resultante se purificó por cromatografía de intercambio iónico utilizando una resina Dowex 50 W X 2.

3.5 Cromatografía de intercambio catiónico.

3.5.1 Preparación de la resina de intercambio iónico.

Se utilizó una resina de intercambio catiónico para la purificación de los iones acua: Dowex 50 W X 2 .

La resina Dowex 50 W X 2 se activa mediante la adición de HCl o $\text{HNO}_3 = 2 \text{ M}$. Se prepara una suspensión en agua de la resina y ya hinchada se carga a la columna (1.5 cm de diámetro interno y longitud aproximada de 10 cm). Después de activar la resina al pasar $\approx 20 \text{ mL}$ de la solución ácida, se lava abundantemente con agua destilada, hasta que el pH del agua con que se lavó la resina es igual al del agua destilada ≈ 5.0 .

3.5.2 Purificación de la solución de hexaacuairidio(III).

Se carga la solución de iridio(III) (pH ≈ 3) en la resina Dowex 50 W X 2 en forma ácida (1.5 cm de diámetro y 10 cm de longitud). La elución se llevó a cabo con HClO_4 2.0 M. Se tomaron fracciones de aproximadamente 10 mL y se verificó el espectro de cada una de ellas en la región del ultravioleta. Se reunieron las fracciones cuyo espectro corresponde al del compuesto deseado y se descartaron las demás.

3.5.3 Purificación de la solución del dímero hidrolítico de Ir-Cr.

Para la purificación de la solución del dímero hidrolítico de Ir-Cr también se usó la resina de intercambio catiónico Dowex 50 W X 2.

La solución (pH = 3) se cargó en la resina en forma ácida, (1.5 cm de diámetro y 10 cm de longitud) teniendo un pH de 3. La elución se llevó a cabo con HClO₄ 2.0 M. Se tomaron fracciones de aproximadamente 10 mL y se verificó el espectro de cada uno de ellas en la región del ultravioleta.

Se reunieron las fracciones que presentaron el espectro característico.

La recolección de fracciones se hizo lentamente, es decir se tomaba una fracción al día (para que la solución fuera más concentrada).

3.6 Análisis del dímero hidrolítico de iridio-cromo.

3.6.1 Determinación de la concentración de iridio y cromo en el dímero hidrolítico

Dicho análisis se llevó a cabo utilizando un equipo de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP). La técnica se basa en espectros de emisión.

Se realizó una nueva síntesis del dímero hidrolítico, pero la elución de la resina se llevó a cabo con HNO₃ 2.0 M (debido a que no se puede usar ácido perclórico en el equipo de ICP).

Para realizar el análisis se requiere de curvas de calibración con soluciones estándar y efectuar lecturas en longitudes de onda en las cuales la interferencia entre los metales sea la mínima posible. Las soluciones estándar para el estudio por ICP de Ir y Cr se hacen con hexacloroiridato de sodio y solución ácida de Cr^o respectivamente. El análisis se lleva a cabo en las siguientes longitudes de onda:

Elemento	Longitud de onda (nm)
Iridio	212.681
Iridio	263.971
Cromo	357.869

Se preparan las siguientes soluciones estándar en HNO₃ al 1%.

Elemento	Estándar (NH ₄) ₂ [IrCl ₆]	Concentración	Volumen
Iridio	Bajo	1 ppm	50 mL
Iridio	Alto	20 ppm	100 mL

Elemento	Estándar solución ácida de cromo	Concentración	Volumen
Cromo	Bajo	1 ppm	50 mL
Cromo	Alto	20 ppm	100 mL

Elemento	Se usan los estándares anteriores	Concentración	Volumen
Iridio-cromo	Bajo	1 ppm	50 mL
Iridio-cromo	Alto	20 ppm	100 mL

Se prepararon soluciones estándar de la mezcla de los metales para hacer la corrección de interferencia de cada metal en las curvas estándar correspondientes. Para realizar la lectura de la muestra ésta se diluyó con agua destilada para tener HNO₃ al 1% (ya que el compuesto se tiene en HNO₃ 2.0 M).

3.6.2 Estudio de la carga de la especie.

Dicho estudio también se llevo a cabo utilizando resina de intercambio iónico (Dowex 50 W X 2) .

- **Estudio cualitativo:**

Se saturaron 2 g de resina de intercambio iónico con el dímero hidrolítico de iridio-cromo, una vez que la resina se saturó se agregó la solución del dímero hidrolítico de cromo la cual se usó como eluyente. Se tomaron fracciones de 2 mL y se obtuvieron espectros electrónicos de absorción de la solución eluída para verificar que el dímero de cromo hubiera desplazado al dímero de Ir-Cr.

- **Estudio cuantitativo:**

Se realizó con resina de intercambio iónico Dowex 50 WX2. Este estudio se basa en la cuantificación de los H^+ desplazados por el compuesto sintetizado; es decir, si la especie sintetizada con la cual se carga la resina presenta una carga de $4+$, cada molécula del dímero debe desplazar cuatro iones de H^+ . Para la determinación de la carga se realizó el siguiente experimento:

Se tituló 1 mL de una solución del dímero hidrolítico Ir-Cr con NaOH 0.02231 M, para saber la concentración de H^+ iniciales. Después se saturaron 0.5 g de resina (en la forma catiónica) con 150 mL de la solución valorada, la concentración de la solución del dímero de Ir-Cr fue 6.7×10^{-3} M. Para saber si la resina se encontraba saturada se obtuvieron espectros en UV-visible de la solución que salía de la columna al cargar la resina y en el momento en que en el espectro aparecían las bandas características del compuesto sintetizado sabíamos que la resina estaba saturada .

Se tomó 1 mL de la solución que se eluyó al cargar la resina y se valoró con NaOH 0.02231 M. Los datos anteriores sirven para calcular la carga de la especie, de la siguiente manera.

La primera valoración nos da la cantidad de H^+ iniciales en la solución que contiene el compuesto estudiado, $[H^+]_{in}$.

La segunda valoración nos da el valor del total de H^+ , es decir; la cantidad de H^+ en la solución más la cantidad de H^+ desplazados de la resina por el dímero, $[H^+]_{tot}$.

Y como lo que queremos saber es la cantidad de H^+ de la resina que fueron desplazados, se realiza la siguiente resta: $[H^+]_{res} = [H^+]_{tot} - [H^+]_{in}$

Una vez que se sabe la cantidad de protones desplazados de la resina y se sabe la concentración de la solución del dímero se realiza la siguiente operación para saber la carga de la especie.

$$\text{Carga de la especie} = [H^+]_{res} / [Ir-Cr]$$

3.7 Equipo empleado.

Los espectros de UV-vis en disolución fueron obtenidos en un espectrofotómetro de arreglo de diodos *Hewlett-Packard HP8452A*, acoplado a un baño con temperatura controlada (25° C) y se usaron celdas de cuarzo de 1 cm de longitud. El estudio de la concentración de iridio y cromo en el dímero hidrolítico se llevó a cabo en un equipo de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) *Jobin-Yvon JY24 (secuencial)*. El análisis de cromo en el hexaacuacromo(III) se realizó por absorción atómica

3.8 Reactivos.

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico y se utilizaron sin ulterior purificación.

A continuación se enlistan los reactivos utilizados:

Compuesto	Marca	Grado de pureza
Hexacloroiridato(IV) de sodio.	(Strem Chemicals)	43 - 44
Oxido de cromo (IV)	(Aldrich)	99.9 %
Hidróxido de sodio	(Mallinckrod)	98.6 %
Cloruro de sodio	(Sigma Chemical)	99.5 %
Ácido perclórico	(Mallinckodt)	70.0
Ácido nítrico	(Merck)	65.0
Peróxido de hidrógeno	(Aldrich)	30.0
Cloruro de cromo (II)	(Merck-Schuchardt)	90.0 %

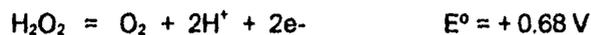
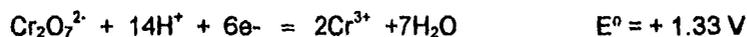
4. Resultados y Discusión .

4.1 Preparación de los iones acua : $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

4.1.1 Síntesis y análisis del $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

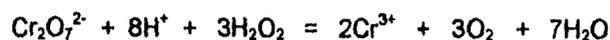
En el proceso de síntesis del ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en solución acuosa ácida de CrO_3 , H_2O_2 y HClO_4 , el CrO_3 en medio ácido genera H_2CrO_4 y $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y la cantidad relativa de cada especie depende del pH de la solución. Como la reacción se lleva a cabo a un $\text{pH} \approx 1$, la especie predominante es $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, por lo tanto el ion que interviene en la reacción es el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ⁽²⁶⁾

Las semireacciones que se presentan son :



En virtud de que el ion dicromato es un buen agente oxidante y además su fuerza depende notablemente del pH, su acción más poderosa se manifiesta en soluciones fuertemente ácidas, por consiguiente el H_2O_2 en esta reacción, actúa como un agente reductor con el consiguiente desprendimiento de oxígeno ⁽²⁷⁾.

Además cuando la solución ácida del CrO_3 , se trató con H_2O_2 , apareció rápidamente un color azul intenso; enseguida el color azul desaparece y se forma con bastante facilidad Cr^{3+} . Por lo tanto la reacción global es :



Debido a que se tiene Cr^{3+} en presencia de moléculas de agua, éstas se coordinan para formar el ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

En el pH que se trabaja (≈ 1) se asegura que la especie predominante es $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ por lo cual en presencia de H_2O_2 todo el cromo se reduce originando Cr^{3+} para dar lugar al monómero acuoso puro. Además de que no existen las condiciones adecuadas para la formación de polímeros ya que un pH alto (13) favorece el proceso de polimerización, debido a que en estas condiciones se labilizan los enlaces M-OH. No se requiere purificación de la solución mediante cromatografía de intercambio ya que ésta especie se obtiene como producto único.

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en la región UV-Visible.

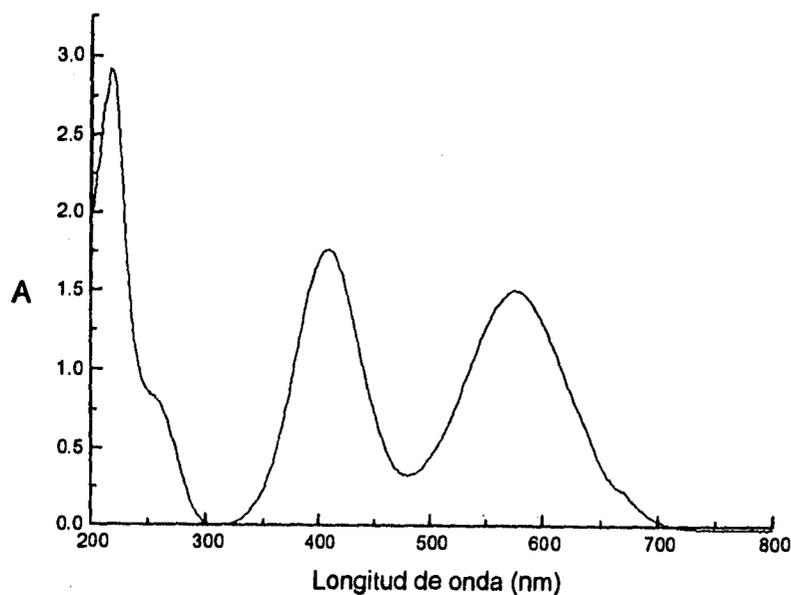


Fig. 4.1 Espectro de absorción electrónica en la región de UV-visible del $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

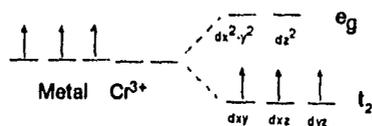
Se han asignado tres transiciones permitidas y una prohibida en el espectro electrónico de absorción en la región UV-visible⁽³⁸⁻³⁹⁾.

Tabla.4.1

Longitud de onda (nm)	Coefficiente de extinción molar ($\epsilon \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$)	Transiciones
666	2	${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$ (prohibida)
574	13.4	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$
408	15.6	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$
264	4	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$

Tomando en cuenta que el cromo en su estado elemental presenta una configuración electrónica $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^5, 4s^1$, ya que es la que presenta una mayor estabilidad al tener capa semillena en el orbital 3d; la configuración electrónica del ion $3+$ será $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^3, 4s^0$. A partir del espectro electrónico de absorción se observa que los máximos observados corresponden a una geometría octaédrica para el ion acuoso $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Si consideramos la Teoría de Campo Cristalino^(28a), tenemos que los orbitales d en un campo octaédrico se desdoblan en dos niveles t_{2g} y e_g , los orbitales e_g son de mayor energía que los orbitales t_{2g} , por lo tanto la distribución de los electrones en los orbitales d para el Cr^{3+} será:



Tomando en cuenta la Teoría de Orbitales Moleculares^(28b) para el compuesto $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ el acomodo de los electrones de la capa d del metal y los electrones de los ligantes será:

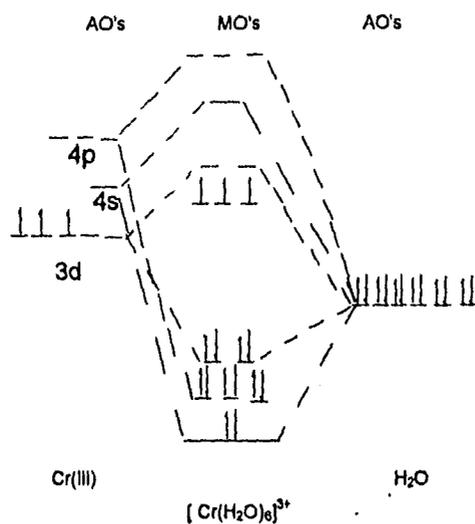


Fig. 4.2 Diagrama de orbitales moleculares para el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Como se presentan tres electrones desapareados, el compuesto es paramagnético.

Se sabe que el color observado es el complementario del color absorbido, por lo tanto se considera la relación entre el color y la longitud de onda.

Color visto	Verde	Azul	Violeta	Rojo	Anaranjada	Amarillo
Color absorbido	Rojo	Anaranjado	Amarillo	Verde	Azul	Violeta



Observando las longitudes de onda a las que absorbió el compuesto, éstas corresponden a los colores absorbidos anaranjado y amarillo (10Dq) en el espectro electromagnético, por lo cual el compuesto es azul - violáceo.

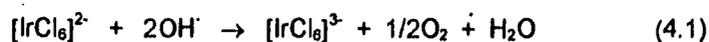
Análisis de la solución del ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Para saber la concentración de la solución de hexaacuocromo(III) se hizo un estudio por absorción atómica. Para lo cual se realizó una curva patrón tomando un intervalo de 1ppm a 5ppm.

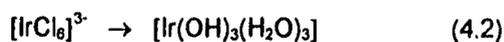
El resultado obtenido de la concentración es de 5102 ppm, la cual corresponde a 0.09814 M de la solución original.

4.1.2 Síntesis y análisis del ion $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

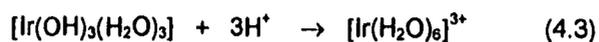
Al realizar la síntesis del hexaacuairidio(III), $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se usó como reactivo hexacloroiridato(IV) de sodio, en NaOH 0.1M, en pocos minutos el Ir(IV) es reducido espontáneamente al estado de oxidación (III) con desprendimiento de O_2 , como muestra la ecuación (4.1).



De 3-4 horas se calentó dicha reacción y posteriormente se agregó ácido ascórbico cuando aparece el primer tinte azul (para evitar la oxidación), que indica la presencia de Ir(IV) ⁽⁸⁾, se lleva el pH a 8.0 con HClO_4 , con objeto de precipitar el hidróxido, de color amarillo. Ec (4.2)



Se redisuelve el precipitado con HClO_4 , dando ec. (4.3).



La solución resultante se purifica mediante cromatografía de intercambio iónico para separar la especie monomérica de oligómeros formados como subproductos de la reacción.

La dificultad para preparar Ir(III), puede comprenderse en virtud de que coordinación tiene la configuración $5d^6$, por lo que resulta más inerte a la sustitución que el Rh(III) $4d^6$ y además de ser sensible a la oxidación. El procedimiento descrito se basa en la observación de que los enlaces Ir-Cl en el $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ son marcadamente labilizados en medio alcalino⁽²⁹⁾.

El espectro de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, muestra las bandas de absorción en 265 nm y 310 nm.

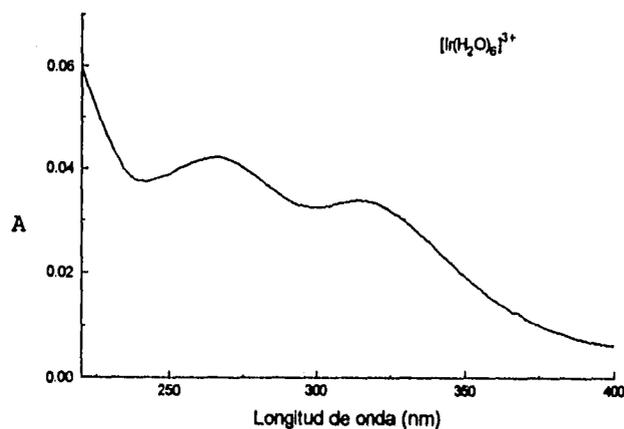
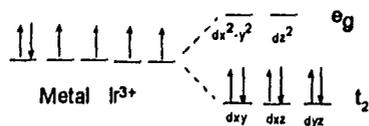


Fig. 4.2 Espectro de absorción electrónica en la región de UV-visible del $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

En este complejo octaédrico, las bandas d-d mencionadas puede ser asignadas a dos transiciones de permitidas por spin (${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ y ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$) y la tercer banda se encuentra interferida por la banda de transferencia de carga.

La configuración electrónica del Ir(III) es $[Xe] 4f^{14} 5d^6 6s^0$. De acuerdo con la Teoría de Campo Cristalino^(28a) el acomodo de los electrones es:



Debido a que los espines de metales de transición pesados como el iridio tienden a aparearse con mucha frecuencia, la presencia de complejos de espín alto es muy poco común, existiendo sólo algunas excepciones. Por lo cual el Ir(III) presenta bajo espín ya que no es una de las excepciones.

Por lo tanto el Ir(III) es diamagnético. Ahora considerando la teoría de orbitales moleculares^(28b) para el compuesto $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$, el arreglo de los electrones de la capa d del metal y los electrones de los ligantes será :

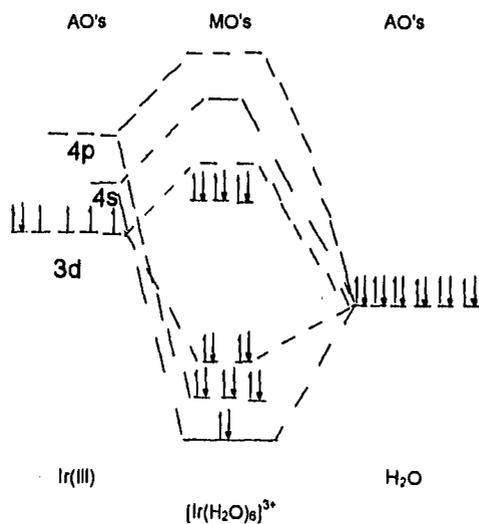


Fig. 4.4 Diagrama de orbitales moleculares para el $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$

Como se puede observar el compuesto no presenta electrones desapareados por lo cual es diamagnético y como consecuencia del gran desdoblamiento del campo las longitudes de onda a las que se presentan los máximos de absorción en la región de mayor energía (265 y 310 nm) estas longitudes de onda corresponden al color violeta absorbido y el color amarillo es el observado .El espectro de absorción del compuesto preparado corresponde exactamente al informado para el ion $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (25).

Análisis de la solución del ion $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

El análisis para el ion hexaacuairidio(III) fue espectrofotométrico basado en la conversión del ion $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (30), para lo cual se llevó a cabo una digestión con HClO_4 concentrado, durante dos horas.

Una vez que se realizó la digestión para oxidar al Ir(III), la solución adquirió una coloración rosa fuerte, posteriormente la solución se calentó a 60° C con una solución de HClO_4 1.15 M - NaCl 1.10 M durante 10 hrs; esto para inducir la sustitución de las moléculas de H_2O por Cl^- y generar el hexacloroiridato(IV).

En este proceso se puede observar la sustitución de las moléculas de agua por Cl^- por el cambio de coloración.

La secuencia de colores observados durante los procesos de sustitución es: rosa, morado, azul marino, verde esmeralda, verde olivo, amarillo y naranja rojizo, que referira el proceso de sustitución por pasos de los ligantes agua por cloro.

Posteriormente la solución resultante se calienta a ebullición durante 1h para eliminar el cloro remanente.

Se obtuvo el espectro electrónico de absorción en la región UV - visible, que muestra las bandas características del ion $[\text{IrCl}_6]^{2-}$.

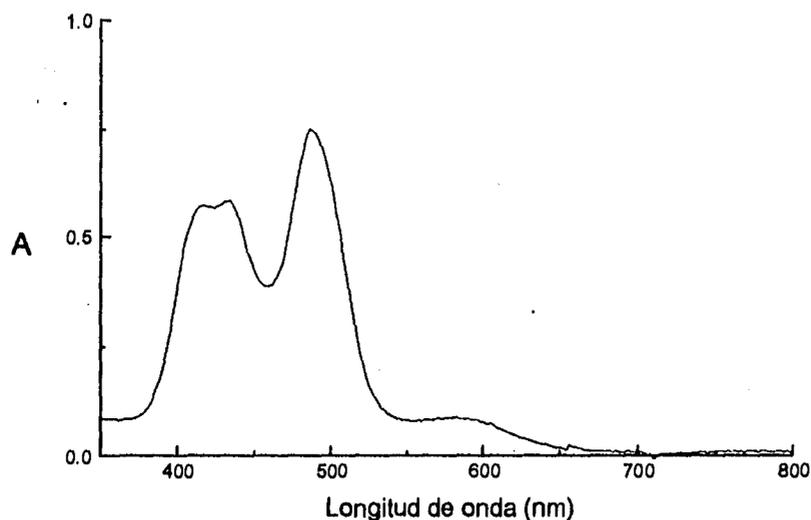


Fig. 4.3 Espectro de absorción electrónica UV-visible del producto de oxidación de Ir(III).

Los máximos de absorción en 578 nm , 486 nm y 424 nm; corresponden a los colores azul y verde absorbidos, naranja - rojo observados. Una vez realizada la oxidación del Ir(III) y la sustitución de las moléculas de H₂O, se determinaron los coeficientes de extinción molar, en varias longitudes de onda con el objeto de poder determinar concentración de Ir en la solución de [Ir(H₂O)₆]³⁺; para lo cual se prepararon tres soluciones de hexacloroiridato(IV) con concentraciones conocidas.

Usando la Ley de Lambert - Beer: $A = \epsilon l C$

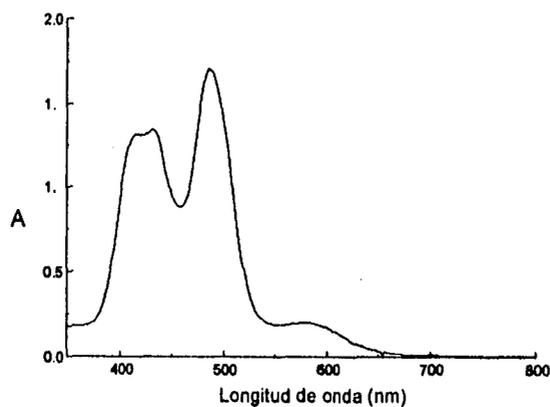
se calcula el coeficiente de extinción molar. Una vez que se conoce el coeficiente de extinción molar es posible determinar la concentración de soluciones problema.

Tabla.4.2 Soluciones de $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ para obtener el ϵ .

Concentración (mol/litro)	Coefficiente de extinción molar (ϵ) $\lambda = 486 \text{ nm}$
2.504×10^{-4}	$2975.2396 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$
1.252×10^{-4}	$2953.674 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$
8.944×10^{-4}	$2960.644 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$

En virtud de que en este intervalo de concentraciones se obedece la Ley de Lambert - Beer, es decir, se presenta un comportamiento lineal es adecuado promediar los valores para dar un coeficiente de extinción molar único, siendo: $2963.1859 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$.

Además de que el espectro de absorción de la solución de oxidación del Ir(III) es igual a el espectro de absorción de las soluciones de $[\text{IrCl}_6]^{2-}$.

Fig. 4.5 Espectro de absorción electrónica en la región de UV-visible del $[\text{IrCl}_6]^{2-}$.

El espectro corrobora que el desarrollo del análisis fue óptimo ya que los máximos obtenidos en el espectro de la solución analizada son los mismos que los del espectro del $[\text{IrCl}_6]^{2-}$.

Por lo tanto, una vez que se sabe el coeficiente de extinción molar y se tienen valores de absorbancia para las longitudes de onda del espectro de absorción de la solución analizada se puede calcular la concentración del problema.

Tabla. 4.3

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
578	0.0484
486	0.4204
424	0.3159

Se toman los datos a la longitud de onda que presenta mayor absorbancia, 486 nm

$$C = A/\epsilon L \quad C = 0.4204 / (2963.1859 \text{ L/cm mol}) (1 \text{ cm})$$

$$C = 1.4187 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

Pero considerando las diluciones, se tiene:

$$C = 2.1281 \times 10^{-3} \text{ mol / L de } [\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$$

El análisis se llevó a cabo a un pH ≈ 1 , ya que el $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ presenta los valores de pKa a 25° C, 4.37, 5.2 y 10.22; por lo cual al tener un pH bajo evita la desprotonación de las moléculas de agua para originar moléculas de OH^- que sirvan como puentes para la formación de polímeros y así poder llevar a cabo la reacción de sustitución.

4.1.3 Síntesis del dímero hidrolítico heterometálico $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$

Con objeto de encontrar las condiciones necesarias para obtener el dímero hidrolítico se realizaron cuatro experimentos en los cuales se variaron los parámetros: tiempo de reacción, temperatura y pH.

Tabla.4.4 Condiciones de los experimentos realizados.

Experimento 1. Temperatura 0° C, tiempo de reacción 4h

Compuesto	[C] _o (mol/L)	pH	Volumen
$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.1281×10^{-3}	13	5 ml
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0.09814	2	0.12ml

Produjo una solución verde olivo.

Experimento 2. Temperatura 0° C, tiempo de reacción 1h.

Compuesto	[C] _o (mol/L)	pH	Volumen
$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.1281×10^{-3}	11	5 ml
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0.09814	2	0.12ml

Produjo una solución verde limón.

Experimento 3. Temperatura 0° C, tiempo de reacción 15 min.

Compuesto	[C] _o (mol/L)	pH	Volumen
$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.1281×10^{-3}	13	5 ml
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0.09814	2	0.12ml

Produjo una solución verde limón.

Experimento 4. Temperatura -5° C, tiempo de reacción 30 min.

Compuesto	[C] _o (mol/L)	pH	Volumen
$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.1281×10^{-3}	13	5 ml
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0.09814	2	0.12ml

Produjo una solución azul.

El seguimiento de las reacciones se hizo por espectroscopía electrónica de absorción atómica UV-visible.

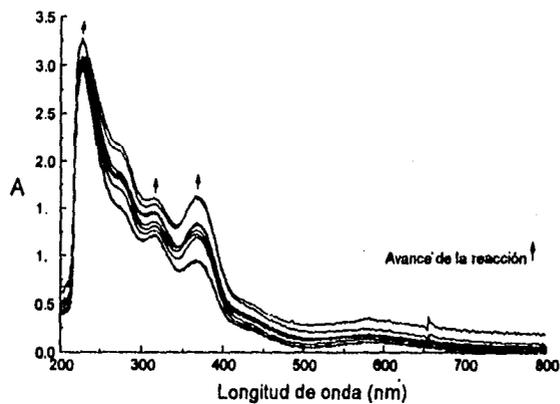


Fig.4.6 Seguimiento de la reacción de síntesis del dímero Ir-Cr por UV-visible a pH de 13.

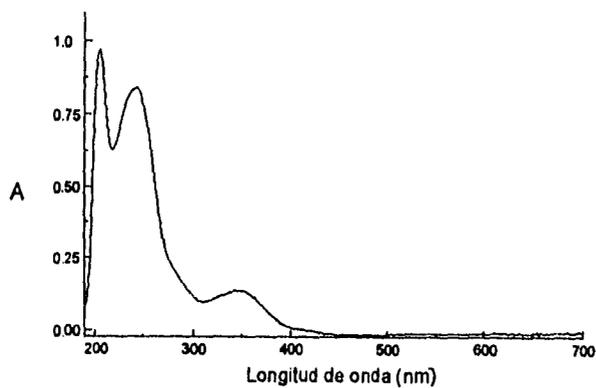


Fig.4.7 Espectro de UV-visible al detener la reacción con ácido perclórico 4,0 M.

En medio básico se desprotonan moléculas de agua coordinadas a los iones metálicos, y los grupos OH⁻ coordinados hacen más lábiles a las especies de los iones inertes⁽³⁵⁻³⁶⁾.

Las reacciones se deben llevar a cabo en un medio alcalino ya que en este medio se labilizan los enlaces del metal y las moléculas de agua facilitando la formación del dímero, sin embargo se debe mantener una temperatura de 0° C, ya que controlará la velocidad de la reacción, impidiendo la formación de oligómeros del compuesto; es decir en la formación del dímero el pH y la temperatura tienen un papel importante. El tiempo de reacción se eligió al hacer el seguimiento de la reacción, ya que una vez que desaparecen las bandas de absorción de [Ir(H₂O)₆]³⁺ y [Cr(H₂O)₆]³⁺ se genera un nuevo espectro que no varía durante 15 min, se concluye entonces que la reacción ha terminado. Se evita una reacción posterior mediante la adición de ácido perclórico 4.0 M para llevar la solución a un pH = 2. Esto se debe a que al bajar el pH se protonan las moléculas de OH⁻ terminales para generar las moléculas de agua evitando la formación de oligómeros, y de esta manera obtener solamente el dímero.

Por lo cual las condiciones óptimas para sintetizar el dímero hidrolítico fueron las realizadas en el experimento 3.

Por otra parte en el experimento 1 se forman oligómeros debido a que el intervalo de tiempo de reacción fue muy largo.

Las condiciones del experimento 4 se descartaron debido a que a temperaturas menores de 0° C si la reacción se lleva a cabo lo hace muy lentamente. Por esta razón la solución queda de color azul-violáceo como la de [Cr(H₂O)₆]³⁺.

En cuanto al experimento 3 se observó que con 15 min de reacción ésta se completaba obteniéndose un espectro constante, por lo cual el experimento 2 se descartó.

La purificación de la especie dimérica se realiza con resina de intercambio iónico Dowex 50 WX2. La solución se eluye hasta tener un pH de 3, para así poder cargar la resina ya que a pH menor el compuesto no se queda en la resina. La

solución se carga lentamente y una vez cargada la resina se observó la presencia de una sola banda lo cual nos indica a primera vista la existencia de un solo compuesto. Por otra parte, en otro experimento en que se cargaron las especies monoméricas por separado en una misma resina éstas se colectan como dos fracciones diferentes; es decir que si el compuesto no se hubiera obtenido como especie única se obtendrían fracciones con espectros correspondientes a aquellos de las especies monoméricas de iridio y cromo. Si se suman los espectros de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se obtiene una gráfica que puede compararse con el espectro electrónico de absorción para la especie sintetizada en este trabajo. Cuando se comparan estos espectros se observa que son diferentes por lo que puede concluirse que en este trabajo se obtuvo un nuevo compuesto de coordinación. Esto se ratificó al iniciar la elución con ácido perclórico 2.0 M ya que se colectaron fracciones de 10 mL de las cuales se obtuvo su espectro electrónico de absorción UV-visible que resultó ser el mismo para todas las fracciones.

Al cargar el compuesto sintetizado en la resina de intercambio iónico se observó que existe un equilibrio entre el compuesto sintetizado y la especie enlazada a la resina o a los protones, por lo cual existe una competencia entre los protones y la resina por la nueva especie; lo cual hace más lenta la elución de la nueva especie.

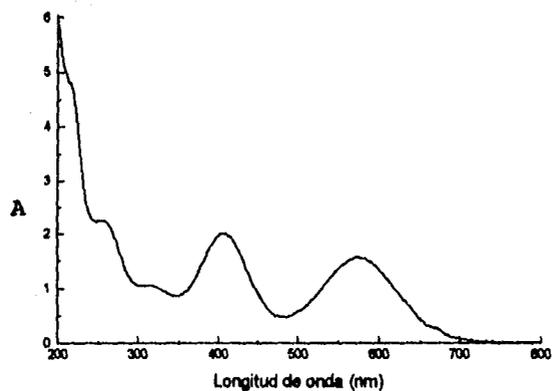


Fig.4.8 Suma de los espectros electrónicos de absorción de $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Una vez que se tiene el compuesto puro se obtuvo el espectro electrónico de absorción en la región de UV-visible.

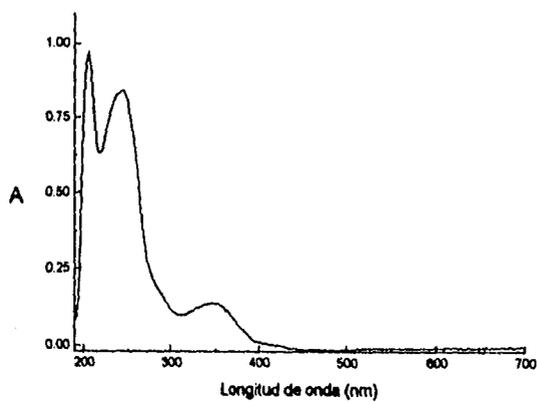


Fig.4.9 Espectro de absorción electrónica en la región de UV-visible del $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$

Las longitudes de onda de los máximos de absorción son: 346 nm, 244 nm . Se observa que la banda que se localiza en 244 nm es muy intensa y se le atribuye a una transferencia de carga de la transición $\text{OH}^- \rightarrow \text{M}$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Cr}$).

Para asegurarnos de que el compuesto sintetizado tampoco era la suma de los dímeros de iridio y cromo se realizó la suma de los espectros electrónicos de absorción de ambos dímeros.

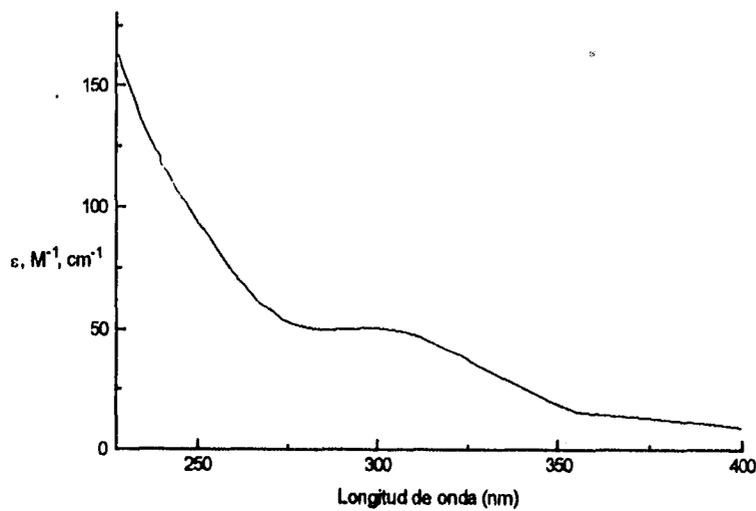


Fig.4.10 Espectro electrónico de absorción del dímico $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\mu\text{-OH})_2\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$

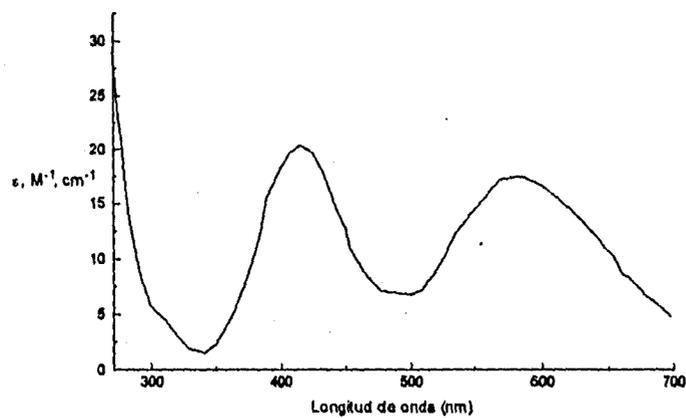


Fig.4.11 Espectro electrónico de absorción del dímero $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$

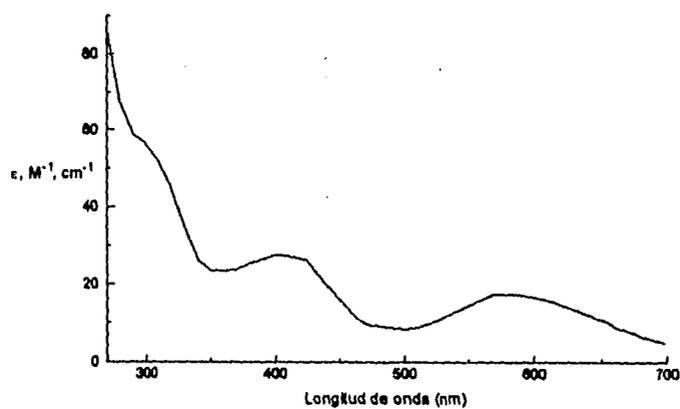


Fig.4.12 Suma de los espectros electrónicos de absorción de los dímeros de Iridio y cromo.

Como se puede observar el espectro electrónico de absorción del compuesto sintetizado es muy diferente tanto a los espectros de los dímeros de cada metal así como a la suma de los espectros de dichos dímeros.

Se realizó un análisis espectrofotométrico como el que se realizó para el ion monomérico $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Esto es se hizo una digestión con ácido perclórico concentrado durante 2:30 hrs y posteriormente se calentó la solución resultante a 60°C con solución de NaCl y HClO_4 a las concentraciones indicadas durante 10 hrs, después se tuvo en ebullición durante 1 h y posteriormente se obtuvo el espectro electrónico de absorción, el cual resultó ser exactamente igual al de la especie en estudio; por lo tanto se puede concluir que la especie sintetizada es muy estable ya que no se logró romper los enlaces puentes entre los átomos metálicos centrales. Debido a que no se pudo hacer el análisis espectrofotométricamente se realizó el estudio por ICP.

Estudio del dímero hidrolítico por ICP.

Es posible conocer la concentración de metales en una solución utilizando un equipo de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) que proporciona esta información en base a espectros de emisión. Para obtener la información se preparan curvas estándar de cada metal.

El análisis de iridio se realizó a dos longitudes de onda 212.681 nm y 263.971 nm a las cuales la interferencia del cromo es mínima y para el cromo el análisis fue a 357.869 nm

Se prepararon curvas de calibración para cada longitud de onda con un estándar bajo de 1 ppm y un estándar alto de 20 ppm, posteriormente se graficaron los datos obtenidos y se realizó la regresión lineal de cada curva estándar para calcular la concentración de cada metal usando la ecuación de una línea recta.

Los cálculos realizados fueron los siguientes:

Análisis del dímero hidrolítico de iridio-cromo.

Tabla.4.5 Datos para curva estándar de cada longitud de onda.

Metal	Longitud de onda	Estándar bajo 1ppm lectura del equipo	Estándar alto 20 ppm lectura del equipo
Iridio	212.681 nm	9.6619	162.6046
Iridio	263.971 nm	11.2459	158.8449
Cromo	357.869 nm	106.189	1797.489

Tabla.4.6 Datos obtenidos del análisis del compuesto.

Metal	Longitud de onda	Lectura
Iridio	212.681 nm	35.2313
Iridio	263.971 nm	37.234
Cromo	357.869 nm	120.089

Realizando la regresión lineal para cada curva estándar y posteriormente usando la ecuación de una línea recta se obtiene la concentración de cada metal en el compuesto en partes por millón.

- Cálculos para la concentración de Ir en el problema.

Longitud de onda 212.681 nm. Regresión lineal.

Datos a graficar.

0 0

1 9.6619

20 162.6046

$b = 0.7638249$

$m = 8.0940488$

$r^2 = 0.999926$

Cálculo para la concentración usando la ecuación para una línea recta.

$$y = mx + b$$

$$y = 35.2313$$

$$\text{conc.} = 4.2583725 \text{ ppm}$$

Longitud de onda 263.971 nm. Regresión lineal.

Datos a graficar

0	0
1	11.2459
20	158.8449

$$b = 1.647492$$

$$m = 7.8642059$$

$$r^2 = 0.9996354$$

Cálculo para la concentración usando la ecuación para una línea recta.

$$y = mx + b$$

$$y = 37.234$$

$$\text{conc.} = 4.5252386 \text{ ppm}$$

El promedio es: 4.391806 ppm

Concentración de Ir 0.02285 mmol/L

- Cálculos para la concentración de Cr.

Longitud de onda 357.869 nm. Regresión lineal.

Datos a graficar

0	0
1	106.89
20	1797.489

$$b = 8.4854449$$

$$m = 89.472508$$

$$r^2 = 0.9999253$$

Cálculo para la concentración usando la ecuación para una línea recta.

$$y = mx + b$$

$$y = 120.089$$

$$\text{conc.} = 1.2473503 \text{ ppm}$$

Concentración de Cr 0.02398 mmol/L

La relación de concentraciones es: 1.0498 lo cual comprueba que la estequiometría en el compuesto de cada metal es 1:1 con lo cual se prueba que el compuesto sintetizado forma especies en las cuales la relación molar entre iridio y cromo es uno, es decir; que se tiene un compuesto con un átomo de Ir y uno de Cr.

Estudio de la carga de la especie.

• Análisis Cualitativo.

Lo que se observó en el análisis cualitativo, fue que el dímero hidrolítico de cromo con carga 4+ desplazó al dímero hidrolítico de iridio-cromo. Esto se supo ya que conforme se cargaba la solución del dímero de cromo en la resina a la cual previamente se le había cargado con solución del compuesto sintetizado (Ir-Cr), se fueron obteniendo espectros en el UV-visible que corresponden exactamente al del dímero sintetizado.

Por lo cual se considera que realmente el compuesto sintetizado presenta una carga menor o igual a 4+ ya que fue desplazado por una solución de un dímero que presenta la misma carga, pero de mayor concentración.

• **Análisis Cuantitativo.**

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Primera valoración.

Se valoró la $[H^+]_{in}$ usando 1 mL de la solución de Ir-Cr con 10.8 mL de NaOH 0.02231 M

Segunda valoración.

Se valoró 1 mL de la solución de Ir-Cr que salió al cargar la resina con 11.9 mL de NaOH 0.02231 M.

La concentración del dímero en la solución es 6.7×10^{-3} M

Realizando los cálculos se obtiene que:

$$[H^+]_{in} = 0.2409 \text{ M}$$

$$[H^+]_{tot} = 0.2655 \text{ M}$$

$$[H^+]_{res} = 0.0246 \text{ M}$$

$$\text{Carga de la especie} = [H^+]_{res} / [Ir-Cr] = 0.0246 \text{ M} / 6.7 \times 10^{-3} \text{ M} = 3.67$$

Como se puede observar el resultado obtenido nos indica que la carga de la especie es 4+, ya que no puede existir una carga fraccionaria. La diferencia del valor experimental con el teórico se puede deber a que la especie dimérica se puede hidrolizar al subir el pH para cargar la solución en la resina lo cual genera especies con carga 3+ y de esta manera la carga experimental disminuye.

Una vez que se realizó el estudio de la carga de la especie, conjuntando todos los resultados obtenidos podemos decir que se presentan cuatro evidencias de la formación del dímero heterometálico:

a) Espectroscópico; se obtiene un nuevo espectro que no corresponde a la suma de los espectros de los monómeros.

- b) Se eluye como una sola especie ya que se obtiene un solo espectro para todas las fracciones por lo que no se puede tener la presencia de especies monoméricas debido a que entonces se vería más de una banda en la resina.
- c) Además los resultados de la carga de la especie 4+ y el análisis del contenido de cada metal con una relación de uno, nos ayudan a asegurar que el compuesto sintetizado es el dímero hidrolítico heterometálico de Ir-Cr.

5. Conclusiones.

A partir del análisis de los resultados obtenidos, podemos obtener las siguientes conclusiones:

- Las condiciones óptimas para la síntesis del dímero $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ son las del experimento 3:

Temperatura 0°C , tiempo de reacción 15 min.

Compuesto	$[\text{C}]_0$ (mol/L)	pH	Volumen
$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.1281×10^{-3}	13	5 ml
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0.09814	2	0.12 ml

Un punto muy importante es que la reacción se lleve a cabo a pH 13, ya que en medio alcalino se favorece la labilización de los enlaces del metal y las moléculas de agua favoreciendo la formación del dímero. La temperatura controla el efecto del pH, evitando la polimerización del dímero.

- Es importante detener la reacción con HClO_4 , en el momento en que el espectro observado en UV-visible, se mantiene constante, es decir, desaparecen las bandas de los monómeros $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, generando el espectro del dímero. El ácido lo que hace es protonar las moléculas terminales de OH^- para dar moléculas de agua y evitar la posterior polimerización.
- Para obtener una solución concentrada se debe dejar la resina de intercambio iónico con el eluyente durante 8 horas aproximadamente y posteriormente iniciar a recolectar fracciones del compuesto.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- El estudio por ICP dió que la concentración molar de iridio y cromo es casi la misma, 0.02285 mmol y 0.02398 mmol respectivamente con lo cual se tiene una relación de 1.0498. Lo cual nos indica que por un átomo de Ir existe uno de Cr.
- A partir de el estudio de la carga de la especie tanto cualitativo como cuantitativo se concluye que la carga de la especie es 4+ ya que en el estudio cualitativo el dímero de cromo con carga 4+ desplazó al compuesto en estudio y cuantitativamente el resultado fue de 3.67 .
- Las bandas de absorción características para el dímero $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ son: 346 nm y 244 nm.
- Debido a los resultados obtenidos a partir de los estudios realizados se concluye que se logró sintetizar la especie dimérica propuesta $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$.
- Para evitar la polimerización del dímero la solución se debe mantener en medio fuertemente ácido, por ejemplo HClO_4 2.0 M.

6. Referencias.

1. F.A. Cotton and G. Wilkinson., Advanced Inorganic Chemistry., Interscience., New York (1978). (a) 632 (b) 1044.
2. J. Amiel., *In Nouveau Traité de Chimie Minérale.*, **14**, 62 (1959).
3. G.V. Samsonov., Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements., (1968), 585.
4. J.E. Earley and R.D. Cannon., *Transition Metal Chemistry*, (1966), **1**, 64.
5. J.A. Laswick and R.A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.*, (1959), **81**, 3564
6. K.R. Ashley; R.E. Hamm and R.H. Magnuson., *Inorg. Chem.*, (1967), **6**, 413.
7. J.C. Bailar, Jr; H.J. Emeléus; Sir Ronald Nyholm., Comprehensive Inorganic Chemistry., Ed. Board., New York ., (1975), Vol. **3**.
8. P. Beutler; H. Gamsjäger., *J. C. S. Chem. Comm.*, (1976), 554.
9. E.M Thompson; R.E Connick, *Inorg. Chem.*, (1981), **20**, 2279.
10. R. Cervini; G.D. Fallon and L. Spiccia., *Inorg. Chem.*, (1991), **30**, 831.
11. M. Ardon; G. Stein., *Chem.Soc.*, (1959), **20**, 95.
12. M. Ardon; R.A. Plane., *J.Am.Chem.Soc.*, (1959), **81**, 3197.
13. M. Ardon; A.J. Linenberg., *J.Phys.Chem.*, (1961), **65**, 1443.
14. R. Kolaczowski; R.A. Plane., *Inorg.Chem.*, (1964), **3**, 322.
15. J.E. Finholt; R.E. Thompson; R.E. Connick., *Inorg.Chem.*, (1981), **20**, 4151.
16. H. Stünzi; W. Marty., *Inorg. Chem.*, (1983), **22**, 2145.

17. H. Stünzi; F.P. Rotzinger; W. Marty., *Inorg. Chem.*, (1983), **23**, 2160.
18. L. Spiccia; H. Stoeckli-Evans; R. Giovanoli., *Inorg.Chem.*, (1987), **26**, 474
19. L. Spiccia; W. Marty; R. Giovanoli., *Inorg. Chem.*, (1988), **27**, 2660.
20. H. Stünzi; L. Spiccia; F.P. Rotzinger; W. Marty., *Inorg. Chem.*, (1989), **28**, 66.
21. N. Bjerrum; Ph.D. Dissertation., Copenhage (1908).
22. H. T. Hall and H. Eyring., *J.Am.Chem.Soc.*, (1950), **72**, 782.
23. J.E. Finholt; Ph.D., Thesis Lawrence Radiation Laboratory Report., UCRL-8879. University of California, Berkeley, April, (1960), 16.
24. S.J.Crimp; G.D.Fallon and L.Spiccia., *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, (1992), 197.
25. S.E. Castillo-Blum; D.T.Richens and A.G.Sykes., *Inorg.Chem.*, (1989), **28**, 954.
26. R.H. Petrucci., Química General., Ed. Addison-Wesley Iberoamérica. México, 1986. p. 426.
27. E. Gutiérrez. Química Inorgánica., Ed. REVERTÉ,S.A., Barcelona, 1978.p. 809.
28. F. Basolo and R.C. Johnson. Coordination Chemistry., Ed. Science Reviews., 2nd rev.p. (a) 26 (b) 37.
29. S.E. Castillo-Blum. Thesis, Substitution on Cr(III) and redox and sustitution of aqua Ir(III). April 1983.p. 70.
30. E.J.Zinser and J.A. Page., *Analytical Chemistry.*, (1970), **42**, 787.
31. E.E.Mercer and R.R.Buckey., *Inorg.Chem.*, (1965), **4**, 1692.
32. L.Spiccia and W.Martys., *Polyhedron.*, (1991), **10**, [6], 619.
33. L.Spiccia., *Polyhedron.*, (1991), **10**, [16], 1865.

34. M.R.Grace and L.Spiccia., *ibid*, *Polyhedron.*, (1991), **10**, n 20-21, 2389.
35. F.Basolo and R.G.Pearson., Mechanisms of Inorganic Reaction., 2nd Edition., John Wiley and Sons., New York.,(1967), pag.198.
36. R.G.Wilkins., Kinetics and Mechanisms of Reaction of Transition Metal Complexes., 2nd Edition., VCH., Weinheim (1991).
37. J.Stephen; D.G.Fallon and L.Spiccia., *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, (1992), 197.
38. A.B.P. Lever., Inorganic Electronic Spectroscopy., 2nd Edition., Elsevier Science Publishers. B.V., Netherlands (1984)., pág.419.
39. D Sutton., Espectros Electrónicos de los metales de transición., Ed. Reverté., (1975)., pág.135.