

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE
FORMACIÓN DE ALGUNAS ESPECIES
DEL SISTEMA
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$
POR POTENCIOMETRÍA Y RESONANCIA
MAGNÉTICA MULTINUCLEAR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN QUÍMICA

PRESENTA :
JULIO CÉSAR BOTELLO POZOS

ASESOR DE TESIS :
Dr. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ

MÉXICO, DISTRITO FEDERAL

1996

- A G R A D E C I M I E N T O S -

- ◆ Al Dr. Jose Manuel Domínguez quien nos proporcionó los reactivos para la culminación del trabajo experimental, así como por las constantes asesorías, su valiosa ayuda y el tiempo invertido en discutir y analizar los resultados (Gracias de manera muy especial).

 - ◆ Al M. en C. Atilano Gutierrez por la realización de los estudios de Resonancia Magnética Nuclear y por todos sus consejos para la realización del trabajo de tesis.

 - ◆ A la Sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM) y al Área de Electroquímica (UAM-I) por todas las facilidades que me brindaron para la realización de este trabajo.

 - ◆ Al Dr. Alberto Vacca por proporcionarnos la copia del programa *SUPERQUAD*.

 - ◆ Al Dr. Alberto Rojas y a la Dra. María Teresa Ramírez por todo su apoyo y su ayuda, por compartir conmigo sus conocimientos y experiencia, pero sobre todo por brindarme dos cosas muy valiosas: tiempo y amistad. Gracias.

 - ◆ A CONACYT por la beca otorgada para la realización de los estudios de Maestría.
-

- ◆ A Dios por haberme proporcionado la vida, la fuerza y la sabiduría suficiente para lograr terminar esta etapa.

- ◆ A mis amigos de siempre y por siempre: Joao, Moises, Pepé, Victor, Martín, Paty, Joel, Olga, Alicia, Isela, Claudia, Octavio, Carlos, Fernando, Toño, Evelia.

- ◆ A la gente de la Sección de Química Analítica por apoyarme, muy en especial a tres personas: la M. en C. Guadalupe Pérez C., la Maestra Cecilia González I. y la QFB Elia Granados E.

- ◆ Al Dr. Ignacio González por sus consejos y por haberme apoyado en todo.

- ◆ A mis compañeros y amigos de la Maestría en Química Israel, Isabel, Hilario, Gilberto, Rene y Adrian porque juntos logramos mucho.

- ◆ A la Universidad Nacional Autónoma de México que es y será siempre mi *Alma Mater*

- ◆ A todos aquellos que no he mencionado, pero que de alguna manera contribuyeron a la culminación de este trabajo.

A TODOS GRACIAS
JULIO CÉSAR BOTELLO POZOS

- D E D I C A T O R I A S -

A mis padres: M^a Elena y Rubén
Con un gran cariño y una enorme admiración.
Por que siempre han estado conmigo y me han
impulsado a concluir mis metas brindandome su
apoyo y su comprensión, dandome consejos y
enseñanzas para enfrentar problemas y vivir la
vida.

A mis hermanas: Alejandra y Claudia
Por que en todo momento han estado y se que
estarán conmigo.

A Martha
Por ser la persona más especial en mi vida,
por todo el apoyo que me has dado y por todo
el cariño que me has brindado, gracias por
compartir tu vida conmigo. TE AMO

A mis tios: M^a de los Angeles y Arturo
Por ser mis segundos padres, por todo lo
que me han apoyado y ayudado en mi
vida.

INDICE GENERAL

Abreviaturas y Simbolos Empleados	IV
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.	1
1.1. Estudios sobre la hidrólisis de Aluminio(III).	2
1.2. Estudios sobre la hidrólisis de Galio(III).	4
1.3. Estudios de Resonancia Magnética Nuclear del Sistema Al(III)-Galio(III)-OH-H ₂ O.	6
OBJETIVOS DEL TRABAJO.	7
CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL.	8
2.1. Estandarización de las soluciones de Al(III) y Ga(III).	
2.1.1. Reactivos.	8
2.1.2. Procedimiento.	9
2.2. Estudio Potenciométrico.	
2.2.1. Reactivos.	9
2.2.2. Equipo.	11
2.2.3. Procedimiento	12
2.2.4. Procesamiento de la Información.	12
2.3. Estudio de Resonancia Magnética Nuclear.	
2.3.1. Reactivos.	13
2.3.2. Equipo.	13
2.3.3. Procedimiento	13

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	
3.1. Estandarización de las soluciones de Al(III) y Ga(III).	15
3.2. Estudio Potenciométrico para la Identificación de Especies y Determinación de Constantes de Formación.	
3.2.1. Sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$	17
3.2.1.1 Conclusiones	24
3.2.2. Sistema $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$	24
3.2.2.1 Conclusiones	30
3.2.3. Sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$	30
3.2.3.1 Conclusiones	38
3.3. Estudio de Resonancia Magnética Nuclear para la Identificación de Especies en Solución.	
3.3.1. Sistema $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$	42
3.3.1.1. Conclusiones.	43
3.3.2. Sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ga}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$	46
3.3.2.1. Conclusiones	50
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES DEL TRABAJO.	51
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
ANEXOS. 1. ASPECTOS EXPERIMENTALES.	
A.1. Preparación de Soluciones.	
A.1.1. Solución Buffer de Ácido Acético-Acetato de Amonio.	56
A.1.2. Solución Indicadora de Ditizona.	56
A.1.3. Solución Estándar de Zinc(II).	57
A.1.4. Ecuación de Corrección de los Valores de pH por Eficiencia de la Celda.	57
A.1.5. Montaje Experimental para el Estudio Potenciométrico	58

ANEXO 2. DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES. 59

A.2.1. Diagramas de Distribución de Especies para el Sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$	60
A.2.2. Diagramas de Distribución de Especies para el Sistema $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$	66
A.2.3. Diagramas de Distribución de Especies $F_{\text{Al(III)}}=f(\text{pH})$ para el Sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$	68
A.2.4. Diagramas de Distribución de Especies $F_{\text{Ga(III)}}=f(\text{pH})$ para el Sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$	74

ANEXO 3. SUPERQUAD.

A.3. Programa Computacional SUPERQUAD.	
A.3.1. Generalidades y Criterios de Aceptación de un Modelo.	80
A.3.2. Archivo de Entrada para el Programa SUPERQUAD.	83
A.3.3. Descripción de los apartados y de las abreviaturas empleadas	83

ANEXO 4. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A.4.1. Antecedentes	87
A.4.2. Propiedades Nucleares y la Condición de Resonancia.	88
A.4.3. Principales Parámetros de RMN.	90
A.4.3.1. Desplazamiento Químico y el Tensor de Protección	90
A.4.3.2. Acoplamiento Dipolar (D)	91
A.4.3.3 Acoplamiento Indirecto Espin-Espín (J)	92
A.4.3.4. Cuadrupolo Eléctrico	93
A.4.4. Aluminio	94
A.4.5. Galio	94

Indice General	I
----------------	---

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS EMPLEADOS

Abreviatura ó Simbolo	Significado
AcO ⁻	Ion Acetato
Al	Aluminio
Al(NO ₃)	Nitrato de aluminio
Al(NO ₃)	Nitrato de galio
β^*	Constante de formación global (realizando el balance con protón y agua)
B_{efec}	Campo magnético efectivo
B_0	Fuerza de un campo magnético
D	Acoplamiento dipolar directo
δ	desplazamiento químico
E	Energía
Ec.	Ecuación
$F_{Al(III)}$	Fracción molar de Aluminio(III)
$F_{Ga(III)}$	Fracción molar de Galio(III)
Ga	Galio
γ	Relación magnetogirica
h	Constante de Planck (6.6262×10^{-34} J s)
\hbar	$h/2\pi$ (1.055×10^{-34} J s)
H ₂ O	Agua
HAcO	Ácido Acético
I	Momento angular de espín
J	Acoplamiento espín-espín

Abreviatura ó Simbolo	Significado
k	Constante de Boltzmann (1.3087×10^{-23} J/K)
M	Concentración molar (mol L^{-1})
<i>M</i>	Cantidad de materia del catión en moles
ν	Frecuencia
NaOH	Hidróxido de Sodio
NH ₃	Amoníaco
NH ₄ ⁺	Ion Amonio
ν_0	Frecuencia de Larmor
pAcO'	$-\log [\text{AcO}']$
pH	$-\log [\text{H}^+]$
pNH ₃ '	$-\log [\text{NH}_3']$
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S.I.	Solución Indicadora
σ	Protección Química Nuclear
Y	Etilendiamino tetraacetato
Zn	Zinc

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

El estudio de la química de solución de aluminio y galio es de gran interés, ya que estos tienen un papel muy importante en diversos ámbitos de la ciencia y la tecnología, así por ejemplo el aluminio es ampliamente utilizado en la industria farmacéutica, además de ser importante en la formación de suelos y de ser empleado para la eliminación de coloides y materia orgánica en el tratamiento de aguas; tiene gran importancia como mineral ya que es empleado en las industrias metalúrgica y aeronáutica, entre otras. Por su parte, el galio ha sido recientemente empleado en el desarrollo de semiconductores, sus sales y especies en solución han sido empleadas tanto en el diagnóstico como en la terapia de tumores⁽¹⁻³⁾.

Recientemente el estudio de estos cationes ha adquirido un especial interés, ya que se han venido desarrollando nuevos sistemas catalíticos microporosos mediante la intercalación de polihidroxocaciones, formados a través de la hidrólisis de los metales, en materiales inorgánicos, con esto se provoca la formación de poros bidimensionales, los cuales exponen a los sitios ácidos sobre la superficie mineral de la arcilla. Este tipo de materiales ha recibido especial atención, ya que pueden ser empleados como catalizadores de hidrocarburos⁽⁴⁾.

Tanto el aluminio como el galio son elementos que pertenecen al grupo IIIA de la tabla periódica, el primero de estos es el metal más abundante de la corteza terrestre (cerca de un 8 por ciento), por su parte el galio se encuentra distribuido en la naturaleza aunque solamente se le encuentra a nivel de trazas. Ambos metales son blancos, blandos, y buenos agentes reductores; debido a su configuración electrónica ($ns^2 np^1$) el estado de oxidación más importante para estos metales es $3+$ ^(1,2).

1.1. Estudios sobre la hidrólisis de Aluminio(III).

Pese a que la hidrólisis del aluminio ha sido estudiada desde hace muchos años, existe una gran discordancia sobre las especies en solución, así como en los valores de las constantes de formación asociados a dichas especies (tabla 1.1). Numerosos estudios coinciden en la formación de una especie polinuclear de alto peso molecular en solución. Sin embargo, la estequiometría de esta especie ha sido objeto de gran polémica. aunque muchos trabajos apuntan hacia una especie con una relación q/p alrededor de 2.4⁷⁻¹³ Aveston⁽⁷⁾ mediante experimentos de ultracentrifugación planteó la formación de un tridecámero ($Al_{13}(OH)_{32}^{7-}$) y esta especie ha adquirido especial atención, ya que en estado sólido se ha detectado una especie similar⁽¹⁴⁾, aunque si bien el hecho de que se tenga una especie en estado sólido no implica que una especie de estequiometría similar este presente en solución.

Tabla 1.1. Modelos de constantes de formación propuestos por otros autores para el sistema $Al(III) - H^+ - H_2O$

Autor(es)	Modelo	
	Especie Química	$-\log \beta^*$
Schofield R.K. y Taylor A.W. ⁽⁵⁾	$Al(OH)^{2-}$	4.98
Ito y Yui N. ⁽⁶⁾	$Al(OH)^{2-}$	5.10
Aveston J. ⁽⁷⁾	$Al_2(OH)_2^{4-}$	7.07(0.06)
	$Al_{13}(OH)_{32}^{7-}$	104.5(0.06)
Mesmer R. y Baes C.F. ⁽⁸⁾	$Al_2(OH)_2^{4-}$	7.45 (0.17)
	$Al_3(OH)_4^{5-}$	13.36 (0.12)
	$Al_{14}(OH)_{34}^{8-}$	110.45 (0.06)
Frink C.R. y Peech M. ⁽⁹⁾	$Al(OH)^{2-}$	4.96
	$Al_2(OH)_2^{4-}$	7.16
	$Al_6(OH)_{15}^{3-}$	45.29
Öhman L. y Forsling W. ⁽¹⁰⁾	$Al(OH)^{2-}$	5.52 (0.04)
	$Al_3(OH)_4^{5-}$	13.57 (0.12)
	$Al_{13}(OH)_{32}^{7-}$	109.2 (0.12)
Charlet, Deloume J.P., Duc G. y Thomas-David G. ⁽¹¹⁾	$Al(OH)^{2-}$	4.70-5.00
	$Al_2(OH)_5^-$	19.40-20.30
	$Al_4(OH)_{10}^{2-}$	37.30
	$Al_6(OH)_{15}^{3-}$	53.00-53.52
Brown P. y Sylva R. ⁽¹²⁾	$Al(OH)^{2-}$	5.35 (0.01)
	$Al(OH)_2$	10.82 (0.02)
	$Al_3(OH)_4^{5-}$	13.13 (0.005)
	$Al_{13}(OH)_{32}^{7-}$	107.47 (0.04)
Letterman R.D. y Asolekar S.R. ⁽¹³⁾	$Al(OH)^{2-}$	4.4
	$Al_{14}(OH)_{32}^{7-}$	103

Por otro lado, recientemente se han realizado estudios de resonancia magnética nuclear, tanto en sólidos⁽¹⁴⁾ como en solución⁽¹⁵⁻¹⁹⁾, los cuales se han avocado a determinar las especies de aluminio(III). En los estudios sobre sólidos se ha determinado la existencia de una especie polinuclear formada por trece átomos de aluminio, mientras que en los estudios en solución se ha determinado una estructura similar de aluminio(III)-hidroxo, la cual consiste, de acuerdo a la configuración de Keggin, en un átomo central de aluminio tetraédrico rodeado de doce átomos de aluminio octaédrico²⁰.

1.2. Estudios sobre la hidrólisis de Galio(III).

La química de complejación del galio(III) no se ha estudiado profundamente y ha recibido poca atención hasta el momento. Los diferentes modelos encontrados en la literatura para el sistema $\text{Ga(III)} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ muestran grandes diferencias en el número de especies formadas así como en los valores de las constantes asociadas a dichas especies (tabla 1.2). Así, las constantes de formación asociadas a los complejos reportan valores que se diferencian hasta en 1.2 ordenes de magnitud para el complejo de estequiometría (1,1), teniéndose modelos que reportan una sola especie formada en solución y modelos con cuatro especies, lo cual muestra las grandes diferencias existentes con respecto a este sistema. Sin embargo, en todos los estudios se coincide en el hecho de que no se forman especies polinucleares en solución, a pesar a que algunos autores esperaban determinar la existencia de éstos⁽²¹⁻²⁷⁾.

El galio(III) en realidad ha sido pobremente estudiado mediante resonancia magnética nuclear; así, Bradley y colaboradores⁽²⁸⁾ desarrollaron estudios mediante los

cuales determinan que en solución se forma una especie polimérica de alto peso molecular, similar a la especie de aluminio, aunque si bien establecen que es mucho menos estable que aquella que se forma con aluminio en solución.

Tabla 1.2. Modelos de constantes de formación propuestos por otros autores para el sistema $Ga(III) - H^+ - H_2O$

Autor(es)	Modelo	
	Especie Química	$-\log \beta^*$
Wilson A.S. y Taube H. ⁽²¹⁾	$Ga(OH)^{2+}$	2.92
Nazarenko V.A. y Antonovich V.P. ⁽²²⁾	$Ga(OH)^{+2}$	2.91
	$Ga(OH)_2^+$	6.61
	$Ga(OH)_3$	11.02
Baes C.F. y Mesmer R.E. ⁽²³⁾	$Ga(OH)^{2+}$	2.90
Yamada S, et al. ⁽²⁴⁾	$Ga(OH)^{+2}$	2.89 (0.03)
Tóth I., Zékány L. y Brücher E. ⁽³⁾	$Ga(OH)^{+2}$	2.41
	$Ga(OH)_2^+$	5.92
	$Ga(OH)_3$	10.63
	$Ga(OH)_4^-$	16.87
Campisi A. y Tregloan P. ⁽²⁵⁾	$Ga(OH)^{+2}$	4.17
	$Ga(OH)_2^+$	8.21
Brown P. ⁽²⁶⁾	$Ga(OH)^{+2}$	3.16(4.89%)
	$Ga(OH)_2^+$	7.07(5.58%)
Smith R.M. y Martell A.E. ⁽²⁷⁾	$Ga(OH)^{+2}$	2.6
	$Ga(OH)_2^+$	5.9
	$Ga(OH)_3$	10.3
	$Ga(OH)_4^-$	16.6

1.3. Estudios de Resonancia Magnética Nuclear del Sistema Al(III)-Galio(III)-OH-H₂O

Solamente se tiene referencia de los estudios desarrollados por Bradley y colaboradores⁽⁴⁾ en los cuales, mediante resonancia magnética nuclear, establecen la formación de una especie polimérica de alto peso molecular, la cual podría estar constituida por un átomo de galio y doce átomos de aluminio.

OBJETIVOS DEL TRABAJO

.. Determinar las constantes de formación del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ a través de datos potenciométricos y con ayuda del programa computacional *SUPERQUAD*.

Identificar algunas de las posibles especies en los sistemas $\text{Ga}(\text{NO}_3)\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)\text{-Ga}(\text{NO}_3)\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ mediante un estudio de Resonancia Magnética Nuclear y determinar las constantes de formación mediante el procesamiento de información potenciométrica con el programa computacional *SUPERQUAD*.

CAPÍTULO 2 **EXPERIMENTAL**

2.1. Estandarización de la soluciones de Al(III) y Ga(III).

2.1.1. Reactivos.

La fuente de Aluminio(III) empleada fue una sal de $\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con una pureza del 99.1% (Baker Analysed). Como fuente de Galio(III) se utilizó una sal de $\text{GaNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de grado analítico (Baker Analysed).

Se emplearon como reactivos: etilendiaminotetraacetato disódico (EDTA) con una pureza de 99.4% (Baker Analysed), zinc metálico ultrapuro (100.2%, Baker Analysed). Se utilizó en la estandarización una solución amortiguadora de acetato de amonio-ácido acético, preparada a partir de acetato de amonio al 98.05% (Baker Analysed) y de ácido acético glacial (Reactivos Monterrey). El indicador metalocromico empleado fue Ditizona (S.I), preparado a partir de cristales de ditizona (Baker Analysed)

2.1.2. Procedimiento

Se prepararon soluciones estándar (soluciones madre) de Al(III) y Ga(III) aproximadamente 0.200M y 0.016M, respectivamente. Para la valoración, se tomaron alícuotas de 10mL de la solución de Al(III) o de Ga(III), vertiéndose en vasos de precipitados de 250mL, se les adicionaron 10mL de solución de EDTA y 20mL de la solución amortiguadora de acetato de sodio-ácido acético. La solución se calentó hasta cerca de la ebullición durante tres minutos. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, se le agregaron 50mL de alcohol etílico (96%, Aldrich) y 2mL de solución indicadora de ditizona. Los sistemas se valoraron con una solución estándar de zinc(II) hasta el viraje del indicador (de verde a rojo)⁽²⁸⁾.

2.2. Estudio Potenciométrico.

2.2.1. Reactivos.

Con la finalidad de realizar el estudio potenciométrico para la identificación de especies y la determinación de las constantes de formación de los hidroxocomplejos se prepararon soluciones de cinco concentraciones diferentes de Al(III) (tabla 2.1), de Ga(III) (tabla 2.2) y de Al(III)-Ga(III) en una relación molar de 12/1 aproximadamente (tabla 2.3), a partir de las soluciones estandarizadas de los cationes.

Tabla 2.1. Concentraciones de las soluciones de Al(III) empleadas en el estudio potenciométrico

Solución	[Al(III)] 10^{-3} M
1	3.96
2	7.92
3	11.88
4	15.84
5	19.80

Tabla 2.2. Concentraciones de las soluciones de Ga(III) empleadas en el estudio potenciométrico

Solución	[Ga(III)] 10^{-4} M
1	3.47
2	6.94
3	10.42
4	13.89
5	17.36

Las soluciones de hidróxido de sodio empleadas como soluciones valorantes se prepararon a partir de una solución volumétrica estándar de NaOH 1.0M (Sigma). El agua empleada en todos los experimentos y en la preparación de todas las soluciones fue

desionizada y descarbonatada. La descarbonatación se llevó a cabo mediante ebullición del agua durante cinco minutos y el burbujeo de nitrógeno de alta pureza (AGA 99.997%).

Tabla 2.3. Concentraciones de las soluciones de Al(III)/Ga(III) empleadas en el estudio potenciométrico

Solución	[Al(III)] 10^{-3} M	[Ga(III)] 10^{-4} M
1	3.96	3.47
2	7.92	6.94
3	11.88	10.42
4	15.84	13.89
5	19.80	17.36

2.2.2. Equipo

Los datos potenciométricos se determinaron con un pH-metro Tacussel modelo LPH430T (precisión de 0.001 unidades de pH), empleando un electrodo combinado de vidrio con estándar interno y sensor de temperatura (Tacussel). El control de Temperatura se realizó con un baño de agua MGW-Lauda modelo T-1 (precisión de 0.1°C), determinándose este parámetro *in situ* con el sensor del electrodo.

2.2.3. Procedimiento

Dos muestras de 20mL de cada una de las soluciones de Al(III), de Ga(III) o del sistema conteniendo Al(III)/Ga(III) fueron valoradas a $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ empleando soluciones volumétricas de hidróxido de sodio. Las valoraciones se desarrollaron en una celda de doble camisa, manteniéndose el flujo de nitrógeno de alta pureza durante todo el proceso con la finalidad de eliminar la carbonatación del sistema (Anexo 1, A.1.5). Las variaciones tanto de pH como de potencial fueron registradas durante el proceso de valoración.

2.2. 4. Procesamiento de la Información

Los valores de pH obtenidos en las valoraciones de cada una de las soluciones se corrigieron por eficiencia de la celda, esto se realiza considerando un comportamiento Nernstiano del pH en relación al potencial (Anexo 1).

Una vez corregidos los datos, estos fueron alimentados al programa computacional *SUPERQUAD*⁽²⁹⁾ con la finalidad de refinar un modelo termodinámico para los sistemas en estudio.

2.3. Estudio Resonancia Magnética Nuclear.

2.3.1. Reactivos.

Se preparó una solución acuosa de Ga(III) 0.50 M como solución de referencia. Soluciones acuosas de Ga(III) y de Al(III)/Ga(III) (en una relación molar de 12/1) fueron preparadas a partir de una sal de Ga(NO₃)·9H₂O grado analítico (Baker Analysed) y de Al(NO₃)·9H₂O con una pureza al 99.1% (Baker Analysed).

Para efectuar la hidrólisis de las sales minerales se utilizó una solución de hidróxido de sodio 0.1M, preparada a partir de una solución volumétrica 1.0 M (Sigma).

2.3.2. Equipo

Los espectros de RMN de ⁷¹Ga fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker DMX500 a una temperatura de 25.0 °C (298 K)

2.3.3. Procedimiento.

Se prepararon soluciones de Ga(III) de concentración 0.01M y sistemas Al(III)/Ga(III) (en una relación molar de 12:1) realizándose la hidrólisis de estas mediante una lenta adición de la solución de hidróxido de sodio (aproximadamente 0.5mL·min⁻¹ y 0.25mL·min⁻¹, respectivamente), bajo una agitación constante. Posteriormente las

soluciones se calentaron ligeramente hasta que no se observara precipitación y entonces fueron enfriadas a temperatura ambiente, determinándose en todos los casos el valor de pH del sistema.

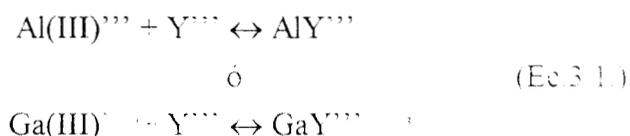
Para la obtención de los espectros de RMN de ^{71}Ga se colocaron 0.5mL de la solución hidrolizada en una celda del espectrómetro, se adicionaron 0.01mL de agua deuterada y las soluciones fueron leídas en el espectrómetro a 25.0 °C. El cero en la escala de desplazamiento químico (δ , ppm) fue establecido con un sistema preparado con 0.5mL de solución de Ga(III) 0.5 M y 0.01mL de agua deuterada

Cabe destacar que no fue posible la obtención de los espectros de RMN para ^{27}Al debido a que el portamuestras empleado en el espectrómetro es de aluminio, lo cual no permitió la adecuada obtención de una señal para los sistemas en estudio.

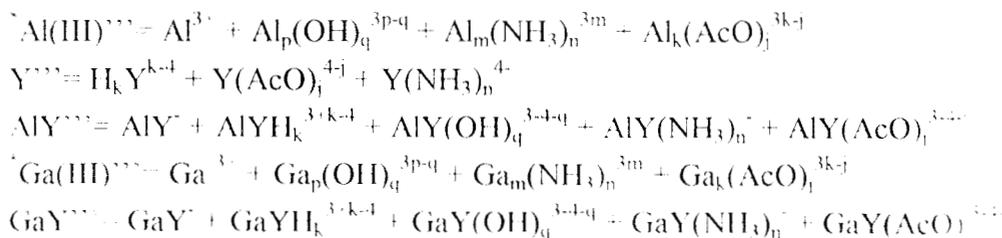
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estandarización de las soluciones de Al(III) y Ga(III).

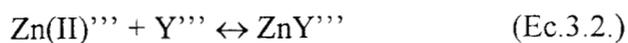
La estandarización de Al(III) y de Ga(III) se llevó a cabo mediante una titulación por retroceso basándose en la adición de un exceso de EDTA a la solución de Al(III) o de Ga(III), ocurriendo una reacción entre estas especies en un medio amortiguado en $pAcO' = 0.662$ (donde $AcO' = HAcO + AcO'$), $pNH_3' = 0.356$ ($NH_3' = NH_4^- + NH_3$) y $pH \approx 4.748$, de acuerdo al equilibrio generalizado que se muestra en la ecuación 3.1.



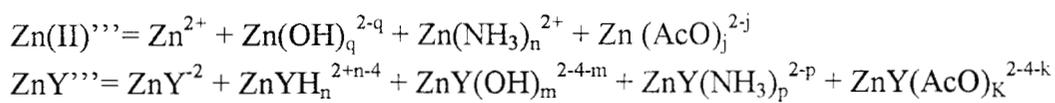
en donde,



Posteriormente se valora el exceso de EDTA con una solución estándar de zinc de acuerdo al equilibrio generalizado indicado en la ecuación 3.2, y por diferencia se determina la cantidad de EDTA que reaccionó con Al(III) o con Ga(III), por tanto las milimoles del catión, y de esta manera su concentración.



donde,



Los resultados obtenidos de las valoraciones realizadas se muestran en la tabla 3.1 y 3.2. De acuerdo a estos resultados se determinó que la concentración de la solución de Al(III) empleada como estándar en los experimentos es 0.1980M, y la concentración de la solución de Ga(III) empleada en los experimentos es igual a 0.0174M

Tabla 3.1. Resultados de la estandarización de la solución de Al(III).

Valoración	Volumen de PE (mL)	mmol de Al(III) determinadas
1	10.06	1.9789
2	10.08	1.9749
3	10.04	1.9870
4	10.06	1.9789

La Concentración de la solución de Zn(II) empleada como valorante fue 0.2008M; a todos los sistemas de valoración se les adicionaron 10mL de una solución de EDTA 0.4M

Tabla 3.2. Resultados de la estandarización de la solución de Ga(III).

Valoración	Volumen de PE (mL)	mmol de Ga(III) determinadas
1	8.06	0.1735
2	8.04	0.1740
3	8.06	0.1735
4	8.06	0.1735

La Concentración de la solución de Zn(II) empleada como valorante fue 0.0281M; a todos los sistemas de valoración se les adicionaron 10mL de una solución de EDTA 0.04M

Cabe hacer mención de que la técnica empleada para la cuantificación de Ga(III) en este trabajo no se encontró reportada en la literatura, de aquí que esta técnica de cuantificación para este catión sea una aportación adicional de este trabajo de tesis.

3.2. Estudio Potenciométrico para la Identificación de Especies y Determinación de Constantes de Formación.

3.2.1. Sistema $Al(NO_3)_3-NaOH-H_2O$

Las curvas de valoración de los diferentes sistemas de Al(III) se muestran en la figura 3.1 (solamente en la región de interés). en ella es posible observar una evolución en los valores de pH en relación con la concentración. de manera que conforme la solución es más concentrada, el pH del sistema es menor. Así mismo, se aprecia un comportamiento similar en las cinco curvas de valoración; en ellas se puede observar un incremento notable en el valor de pH, hasta una relación molar OH/M de aproximadamente 0.25. debido probablemente a la rápida hidrólisis del aluminio. Posteriormente se aprecia un ligero

incremento del pH hasta una relación OH/M igual a 2.5, y después tiene lugar la aparición de un precipitado en el sistema.

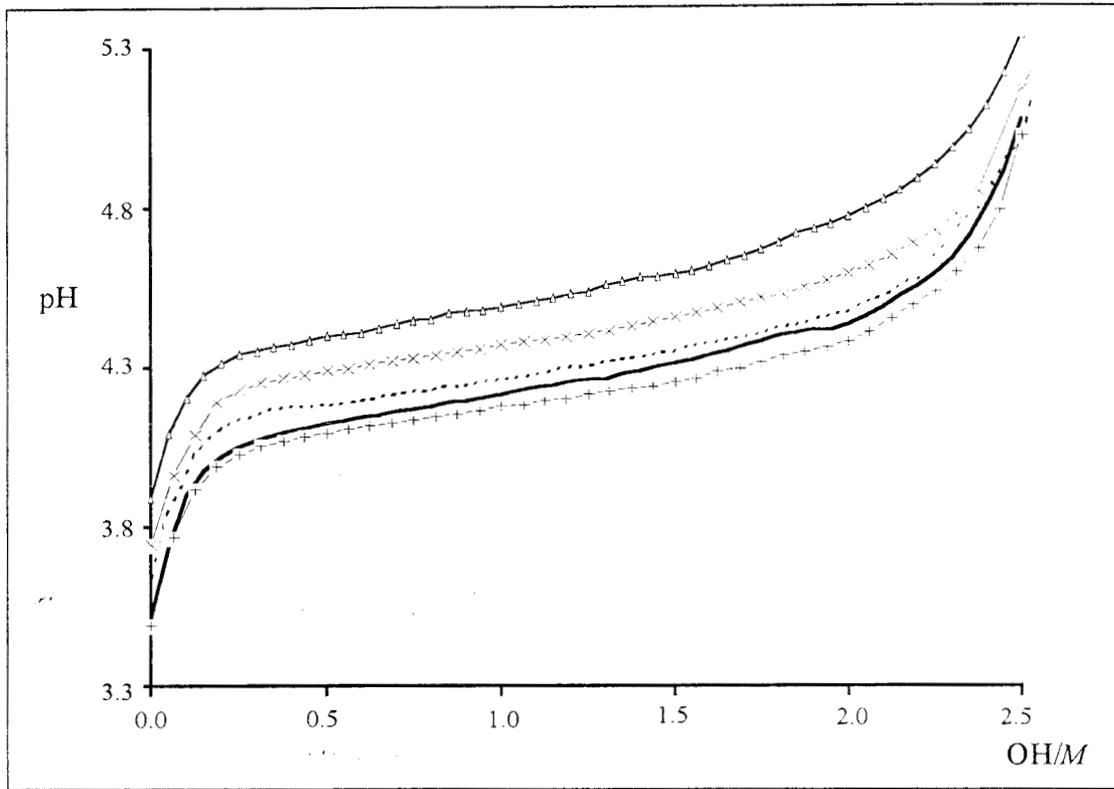
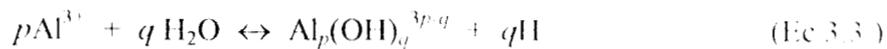


Figura 3.1. Curvas de valoración a 25.0 °C para soluciones de Al(III): -Δ- 3.96×10^{-3} M; -X- 7.92×10^{-3} M; - - - 11.88×10^{-3} M; — 15.84×10^{-3} M; —+— 19.80×10^{-3} M. El pH está corregido por eficiencia de la celda

Con la información obtenida a partir de las valoraciones de Al(III) se determinó el pH corregido por eficiencia de la celda, considerándose para ello un comportamiento Nernstiano del pH en relación con el potencial (Anexo 1) y se alimentaron al programa computacional *SUPERQUAD*⁽²⁹⁾, tomándose en cuenta para el proceso de refinamiento de las constantes de formación tanto especies mononucleares ($\text{Al}(\text{OH})_p^{3-q}$), así como especies polinucleares ($\text{Al}_p(\text{OH})_q^{3p-q}$), de acuerdo al siguiente conjunto de equilibrios de hidrólisis:



$$\beta^* = [\text{Al}_p(\text{OH})_q^{3p-q}] [\text{H}]^q / [\text{Al}^{3+}]^p \quad (\text{Ec.3.4.})$$

La tabla 3.3 muestra los resultados correspondientes al mejor proceso de refinamiento del programa computacional a partir de los datos potenciométricos de todas las valoraciones realizadas. De acuerdo a estos resultados el modelo que se plantea para la hidrólisis del aluminio en solución acuosa es la formación de un complejo mononuclear de estequiometría 1:1 de aluminio-hidroxo, así como la formación de dos complejos polinucleares: un trímero ($\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$) y un tridecámero ($\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$).

Tabla 3.3. Resultados del refinamiento de constantes de formación por el programa computacional SUPERQUAD⁽²⁹⁾ para el sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

Especie Química	$-\log \beta^*$
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	5.29(0.04)
$\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$	13.57(0.05)
$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$	110.54(0.10)
Desviación Estándar: 0.58	

El proceso de refinamiento se realizó considerando una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Los valores entre paréntesis representan la desviación estándar asociada a cada $-\log \beta^*$ estimada

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la especie polinuclear de alto peso molecular más probable en solución acuosa es el tridecámero (con un peso molecular de 894 8477), además de formarse las especies (1,1) y (3,4). Estos resultados se relacionan con los reportados por Aveston⁽⁷⁾, Brown et al⁽¹²⁾ y Öhman et al⁽¹⁰⁾. Cabe destacar que si bien Aveston reporta la formación de un dímero (2,2) y Brown la de un monómero de estequiometría (1,2), en este trabajo no se tiene evidencia para establecer la existencia de

estas especies, ya que en los casos en que se involucraban dichas especies el valor del logaritmo de la constante ($-\log\beta_{pq}$) asociada a dichas especies, resultó negativo durante el proceso de refinamiento.

El modelo propuesto en este trabajo presenta la ventaja de haberse realizado a partir de datos potenciométricos obtenidos con alta precisión, asegurándose que en todos los casos el valor de pH registrado era el correspondiente al equilibrio; y a diferencia de Brown y colaboradores⁽¹²⁾ se empleó como valorante hidróxido de sodio y no una sal de carbonatos, realizándose las valoraciones en atmósfera de nitrógeno, para evitar la formación de complejos del catión con carbonatos, lo cual no puede despreciarse, como mencionan Brown y colaboradores⁽¹²⁾, ya que en estudios previos se apreciaron variaciones notables en los valores de pH y en el tiempo para alcanzar el equilibrio del sistema lo cual se atribuye a la carbonatación del medio y a la posible formación de complejos de aluminio(III)-carbonatos. Así los resultados obtenidos en este trabajo (tabla 3.3) nos muestran con gran confiabilidad a las posibles especies formadas en el proceso de hidrólisis de aluminio(III)

Con base en los valores de las constantes de formación y con ayuda del programa computacional *SED (Simple Equilibrium Diagrams)* se elaboraron los diagramas de distribución de especies (figuras 3.2, 3.3, 3.4 y Anexo 2), en ellos se puede observar que en el intervalo de concentraciones estudiadas la especie que predomina a valores de pH muy ácidos, esto es a valores de pH que van de cero hasta alrededor de 4.00 a 4.50 es el catión solvatado [representado como (Al^{3+})]; mientras que a valores por encima de estos la especie predominante es el complejo polinuclear de alto peso molecular $(Al_{13}(OH)_{32}^{7-})$, también se puede mencionar que tanto el monomero así como el polinuclear de bajo peso molecular $(Al_3(OH)_4^{5-})$ nunca llegan a predominar en el sistema. Además se puede apreciar que

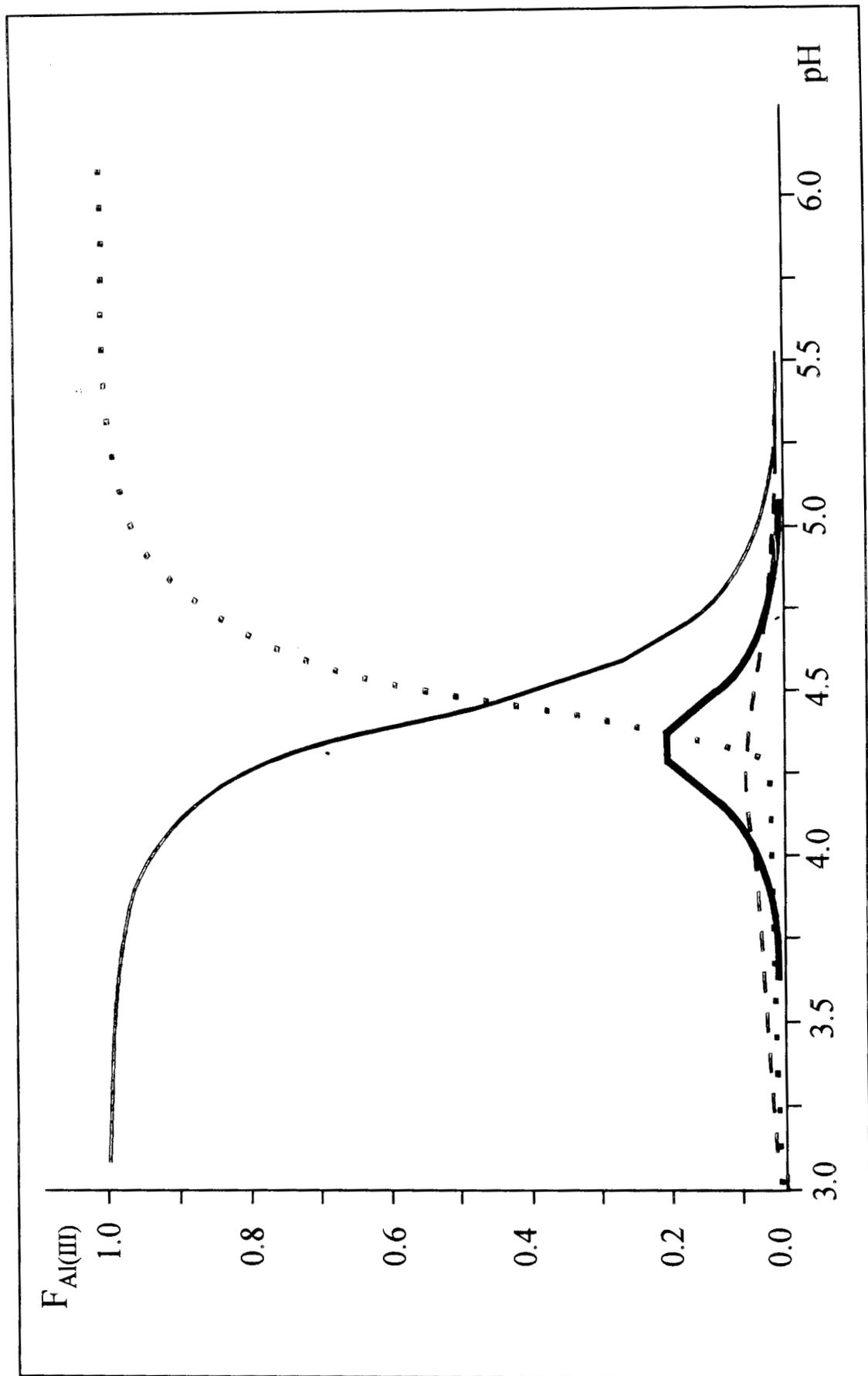


Figura 3.3. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{Tot} = 1.880E-3 M$; — $Al_3(OH)_4^{5+}$; - - - $Al(OH)_2^+$; - - - - Al^{3+} ; - - - - - $Al_3(OH)_7^{4+}$; ····· $Al_3(OH)_3^{6+}$; ······ $Al_3(OH)_2^{7+}$.

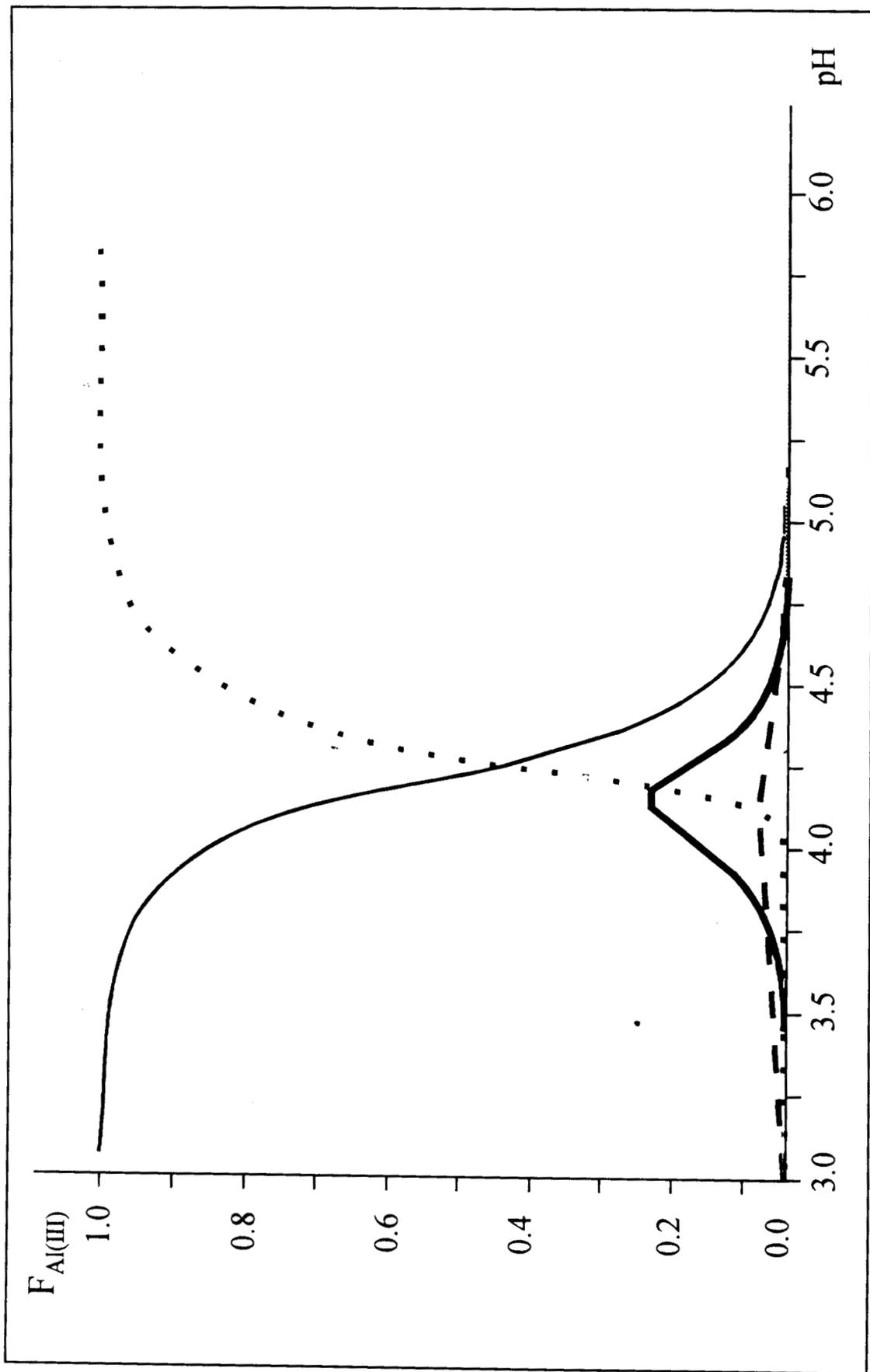


Figura 3.4. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{Tot} = 19.800E-3M$; — Al^{3+} , - - - - $Al(OH)_2^+$, — $Al_3(OH)_4^{5+}$, ····· $Al_{13}(OH)_{32}^{7-}$

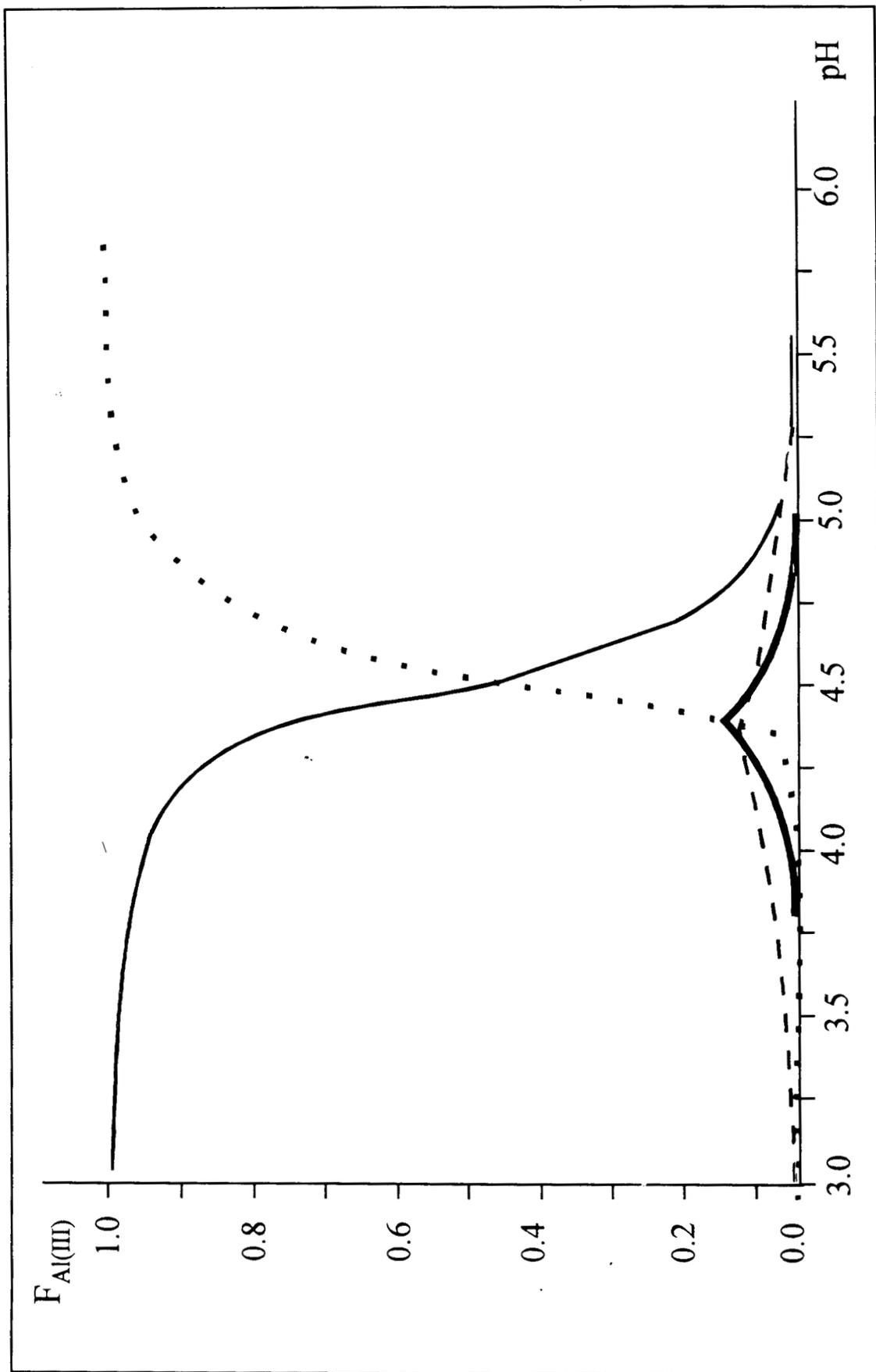


Figura 3.2. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{Tot} = 3.960E-3M$; — Al^{3+} , - - - $Al(OH)_2^+$, — $Al_3(OH)_4^{5+}$, $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$

conforme aumenta la concentración total de aluminio(III) en el sistema, el área de predominio de las especies polinucleares se incrementa, mientras que la del catión solvatado y la del complejo (1,1) disminuyen, así mientras la fracción máxima del trímero (3,4) aumenta de 0.1 a aproximadamente 0.2, la fracción del monómero (1,1) disminuye de 0.9 a aproximadamente 0.04.

3.2.1.1 Conclusiones

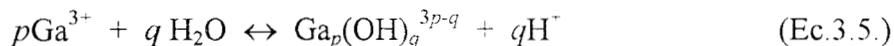
En este trabajo se presenta evidencia, basada en información obtenida con precisión, que permite establecer que las especies más probables en el proceso de hidrólisis del aluminio(III) son un monómero (Al(OH)^{2+}), un trímero ($\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$) y un tridecámero ($\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$). Además, se establece con base en la información obtenida que el predominio en solución del complejo polinuclear de alto peso molecular ocurre aun a concentraciones relativamente bajas de aluminio(III).

3.2.2 Sistema $\text{Ga(NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$

En la figura 3.5 se observan las curvas de valoración de los sistemas de Ga(III), en la región de interés, como se puede observar el carácter de las soluciones de Ga(III) es más ácido que el presentado por las soluciones de Al(III) (figura 3.1). Se puede apreciar que existe una evolución de las curvas ya que conforme la concentración se incrementa el pH del sistema disminuye, sin embargo el comportamiento es similar en todos los casos, observándose que existe en ellas un ligero incremento en el valor de pH conforme el proceso

de valoración va avanzando. Cuando el sistema se aproxima a una relación molar OH/M de aproximadamente 2.5 el pH del sistema se incrementa rápidamente, una vez que dicha relación molar se alcanza comienza a presentarse la precipitación del Ga(III), por lo que en este punto la valoración del sistema fue suspendida.

Con base en la información potenciométrica obtenida de las valoraciones de las soluciones acuosas de Ga(III) se procedió al refinamiento de las constantes de formación con ayuda del programa computacional *SUPERQUAD*⁽²⁹⁾. Para ello se consideró la formación de diversas especies químicas de acuerdo al equilibrio de hidrólisis que se muestra en la ecuación 3.5, en el cual se involucran tanto a especies mononucleares (cuando $p = 1$) y especies polinucleares ($p \neq 1$)



$$\beta^* = [\text{Ga}_p(\text{OH})_q^{3p-q}] [\text{H}]^q / [\text{Ga}^{3+}] \quad (\text{Ec.3.6.})$$

Los resultados correspondientes al mejor refinamiento del programa *SUPERQUAD* para el sistema $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ se muestran en la tabla 3.4. Para este sistema se esperaba la formación tanto de especies mononucleares así como polinucleares con estequiometrías similares a las que se presentan en los complejos de hidroxio-aluminio, dado

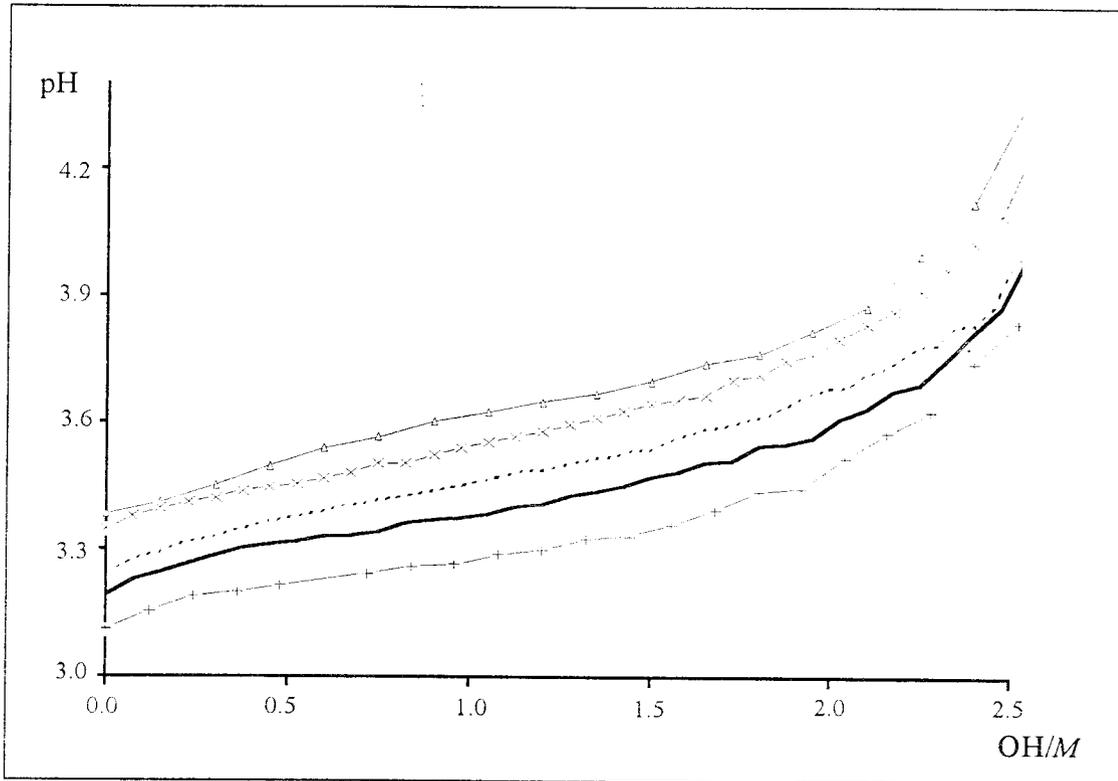


Figura 3.5 Curvas de valoración a 25.0 °C para soluciones de Ga(III): $-\Delta-$ 3.33×10^{-4} M; $-X-$ 6.66×10^{-4} M; $---$ 9.99×10^{-4} M; $—$ 13.33×10^{-3} M; $-+-$ 16.66×10^{-3} M. El pH está corregido por eficiencia de la celda

que el aluminio y el galio son dos cationes que por encontrarse en el mismo grupo de la tabla periódica poseen características fisicoquímicas y estructurales similares. Sin embargo, en ninguno de los casos fue posible el refinar satisfactoriamente un modelo en el que se involucraran especies polinucleares, ya fueran de bajo o alto peso molecular. así de acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo se plantea que en el proceso de hidrólisis de galio(III) tiene lugar la formación de solamente dos especies monoméricas: $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Ga}(\text{OH})_3$.

Tabla 2.3. Resultados del refinamiento de constantes de formación por el programa computacional *SUPERQUAD*⁽²⁹⁾ para el sistema $Ga(NO_3)_3 - NaOH - H_2O$

Especie Química	$-\log \beta^*$
$Ga(OH)_2^+$	7.07(0.03)
$Ga(OH)_3$	10.71(0.01)
Desviación Estándar: 0.56	

El proceso de refinamiento se realizó considerando una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Los valores entre paréntesis representan la desviación estándar asociada a cada $-\log \beta^*$ estimada

Los resultados obtenidos en este trabajo están en concordancia con lo planteado por otros autores quienes establecen un modelo para el sistema $Ga(NO_3)_3 - NaOH - H_2O$ en el que pueden existir únicamente especies monoméricas. De forma tal que en este trabajo se establece que en el intervalo de concentraciones trabajadas no se pone en evidencia la existencia de especies polinucleares de galio(III), lo cual se relaciona con lo planteado por Brown P⁽²⁶⁾, quien en sus estudios tampoco pudo establecer la existencia de complejos polinucleares, aún a concentraciones de 1.5M. Sin embargo, Brown P. (tabla 1.2) adopta como modelo aquél en el que se forman los monómeros de estequiometría (1,1) y (1,2) y no alcanza a determinar la existencia del complejo (1,3) debido a que la formación de esta especie se encuentra limitada por las reacciones de precipitación, ya que las concentraciones en las que realizó sus estudios fueron muy elevadas. En este trabajo se propone un modelo en el que se forman las especies monoméricas de estequiometría (1,2) y (1,3), ya que en el análisis numérico fue imposible establecer la formación de la especie $Ga(OH)_2^+$ debido a que en todos los casos el valor negativo del logaritmo de la constante de formación ($-\log \beta_{pq}$), obtenido para esta especie durante el refinamiento poseía un valor negativo, lo cual nos llevo a descartar el modelo que involucraba a esta especie química en solución

Las complejos de galio-hidroxo propuestos en este trabajo pueden ser considerados como un modelo adecuado para la hidrólisis de galio, dada la precisión de los datos potenciométricos con los cuales se determinaron, además de haberse realizado la determinación mediante un método numérico y no por métodos gráficos lo cuál implica un menor error en la determinación, además de que las desviaciones estándar asociadas a las constantes de este trabajo son mucho menores a aquellas reportadas por otros autores como Brown P⁽²⁶⁾ y Yamada S.⁽²⁴⁾.

Considerando los valores de las constantes de formación determinadas en este trabajo y mediante el programa computacional *SED (Simple Equilibrium Diagrams)* se construyeron los diagramas de distribución de especies (figuras 3.6 y Anexo 2), en ellos se puede observar que en valores de pH por debajo de 3.50 aproximadamente la especie que predomina al menos en un 40.0% es el catión solvatado, representado por Ga^{3+} ; por otro lado, en un intervalo sumamente pequeño de pH, predomina el complejo (1,2) y por encima de aproximadamente 3.60 unidades de pH, la especie predominante es el complejo (1,3). Es importante mencionar que en el intervalo de concentraciones estudiadas en este trabajo las fracciones molares de todas las especies son prácticamente independientes de la concentración total de galio(III) en el sistema. Este comportamiento era de esperarse debido a la ausencia de especies polinucleares, ya que solamente se tienen especies monoméricas en solución.

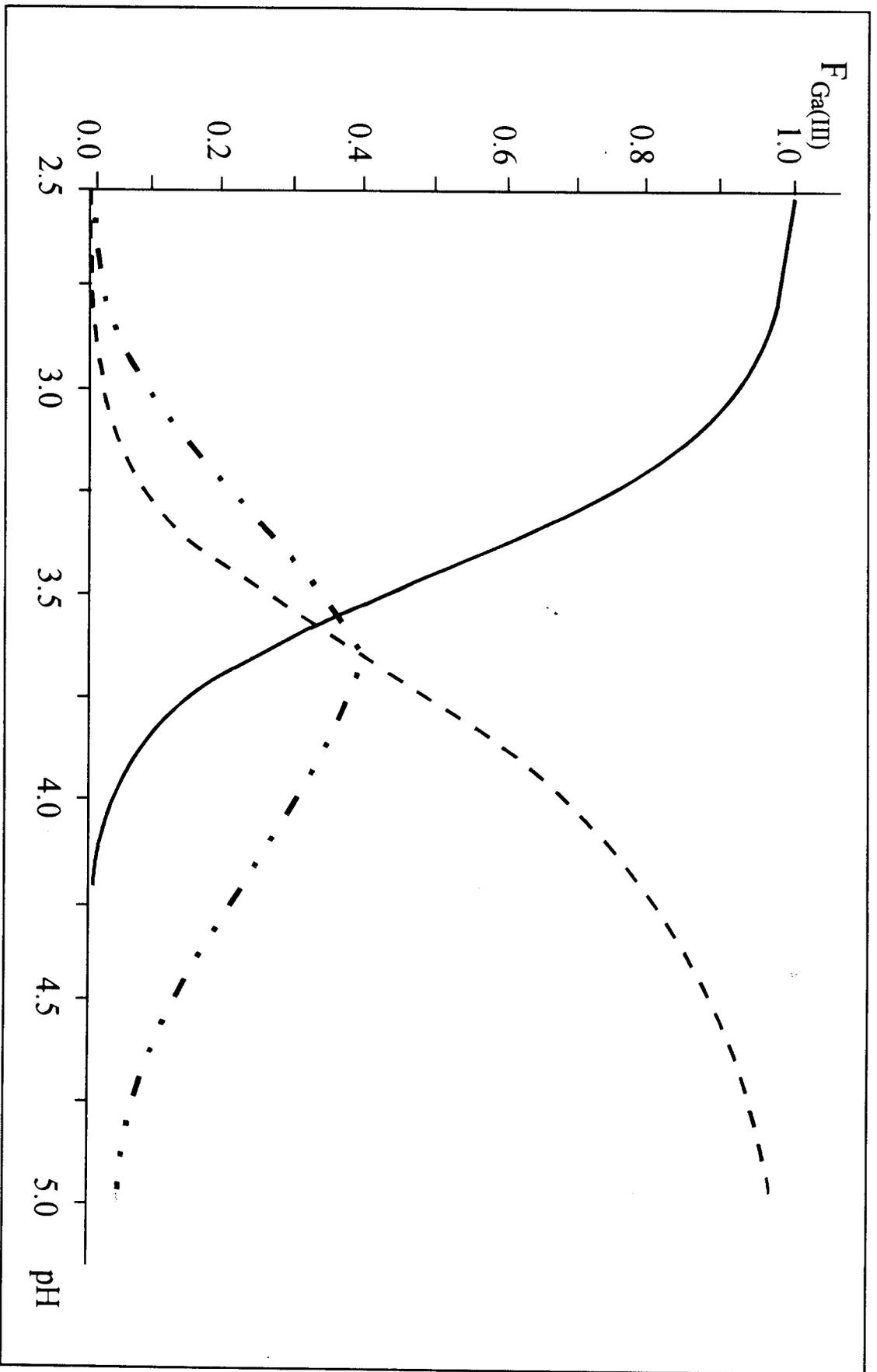


Figura 3.6. Diagrama de Distribución para las especies de Ga(III) en solución ; — Ga^{3+} ,
 - · · · · Ga(OH)_2^+ , - - - - Ga(OH)_3 .

3.2.2.1. Conclusiones

En esta sección se propone un modelo para la hidrólisis de galio(III) el cual puede ser de gran importancia en diversas áreas de la tecnología siendo obtenido mediante análisis numérico se determinó que las especies que se forman en solución durante la hidrólisis de galio(III) son solamente especies monoméricas, siendo estas los complejos de estequiometrías (1,2) y (1,3). Se pudo establecer, además, que no existe evidencia suficiente que nos lleve a considerar la formación de especies polinucleares en solución.

3.2.3. Sistema $Al(NO_3)_3$ - $Ga(NO_3)_3$ - $NaOH$ - H_2O

La figura 3.7 muestra las curvas de valoración para las soluciones de Al(III)/Galio(III), estas valoraciones se realizaron hasta alcanzar una relación OH/M de aproximadamente 2.5, debido a que a relaciones mayores tuvo lugar la precipitación en el sistema. Con base en las valoraciones de Al(III) y de Ga(III) se puede apreciar que en la valoración de los sistemas de Al(III)/Ga(III) ocurre en primer lugar la hidrólisis de galio(III), gastándose aproximadamente en esta etapa de valoración tres equivalentes de hidróxido, posteriormente, tiene lugar la hidrólisis de aluminio(III). Las curvas muestran un comportamiento similar para el intervalo de concentraciones trabajadas, observándose en primer lugar un incremento notable en el valor de pH (alrededor de 0.6 unidades) seguido de un ligero aumento en el pH conforme la valoración va progresando. Por otro lado se puede apreciar que cuando se alcanza la relación molar de 2.5, a partir de la cual se presenta la precipitación, el valor de pH es alrededor de 0.3 unidades menor al que se registra para el

caso de aluminio(III), lo cual nos permite pensar que el precipitado es una especie formada de aluminio-galio-hidroxo.

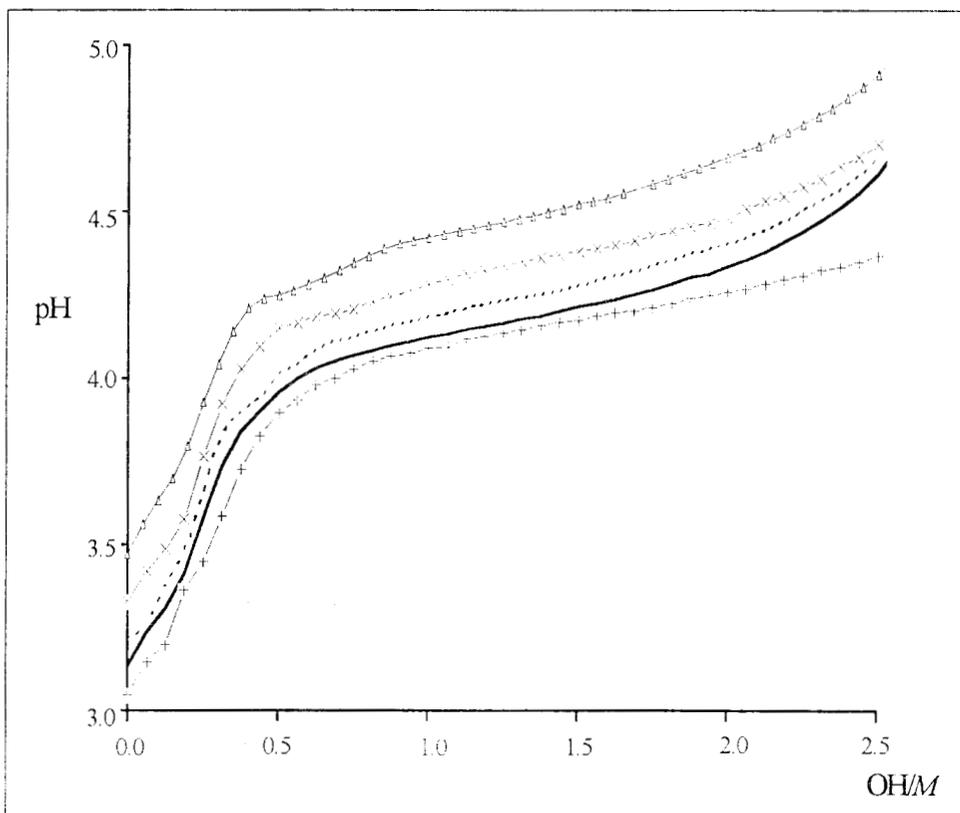
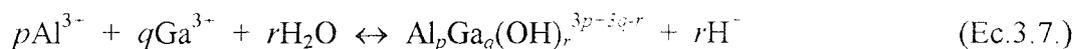


Figura 3.7. Curvas de valoración a 25.0 °C para soluciones de Al(III)/Ga(III): $-\Delta-$ 3.96×10^{-3} M/ 3.472×10^{-4} M; $-X-$ 7.92×10^{-3} M/ 6.6944×10^{-4} M; $- \cdot - \cdot -$ 11.88×10^{-3} M/ 10.420×10^{-4} M; $-$ 15.84×10^{-3} M/ 13.889×10^{-3} M; $-+-$ 19.80×10^{-3} M/ 17.360×10^{-3} M. El pH está corregido por eficiencia de la celda

La información potenciométrica obtenida en las valoraciones de los sistemas de Al(III)/Ga(III) se alimentó al programa computacional *SUPERQUAD*⁽²⁹⁾ con la finalidad de obtener el refinamiento de las constantes de los complejos que se forman en solución acuosa. Para ello se consideraron tanto las especies químicas que resultaron del refinamiento de los sistemas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, así como la formación de un polihidroxo-complejo de acuerdo al conjunto de equilibrios de hidrólisis que se muestra en la ecuación 3.7.



$$\beta^* = [\text{Al}_p\text{Ga}_q(\text{OH})_r^{3p+3q-r}] [\text{H}^+]^r / [\text{Al}^{3+}]^p [\text{Ga}^{3+}]^q \quad (\text{Ec.3.8.})$$

La tabla 3.5 muestra los mejores resultados obtenidos con el programa *SUPERQUAD*⁽²⁹⁾ para el sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ga}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ al mantener fijas durante el proceso de refinamiento las constantes de formación de los hidroxocomplejos de aluminio(III) y galio(III) de acuerdo a los valores reportados en las tablas 3.3 y 3.4 de este trabajo.

Tabla 3.5. Resultados del refinamiento de constantes de formación por el programa computacional *SUPERQUAD*⁽²⁹⁾ para el sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ga}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

Especie Química	$-\log \beta^*$	Condición en el refinamiento
$\text{Al}(\text{OH})_2^{2-}$	5.29	Constante
$\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5-}$	13.57	Constante
$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7-}$	110.54	Constante
$\text{Ga}(\text{OH})_2^+$	7.07	Constante
$\text{Ga}(\text{OH})_3$	10.71	Constante
$\text{Al}_{12}\text{Ga}(\text{OH})_{28}^{11-}$	89.71(0.16)	Refinada
Desviación Estándar: 0.74		

El proceso de refinamiento se realizó considerando una temperatura de $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Los valores entre paréntesis representan la desviación estándar asociada a cada $-\log \beta^*$ estimada

Además, se realizó un segundo análisis de la información de las curvas de valoración obtenidas (procesandolas con *SUPERQUAD*⁽²⁹⁾), en donde a diferencia del tratamiento anterior, las constantes de los complejos aluminio(III)-hidroxo y de galio(III)-hidroxo no se

mantuvieron constantes durante el procesamiento. Los resultados para el mejor refinamiento de las constantes de formación de especies en solución para el sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ de acuerdo a este procesamiento se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Resultados del refinamiento de constantes de formación por el programa computacional *SUPERQUAD*⁽²⁹⁾ para el sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$

Espece Química	$-\log \beta^*$
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	5.37(0.13)
$\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$	13.23(0.05)
$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$	110.27(0.10)
$\text{Ga}(\text{OH})_3$	10.13(0.04)
$\text{Al}_{12}\text{Ga}(\text{OH})_{28}^{11+}$	89.40(0.17)
Desviación Estándar: 0.55	

El proceso de refinamiento se realizó considerando una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Los valores entre paréntesis representan la desviación estándar asociada a cada $-\log \beta^*$ estimada

Como puede apreciarse en los resultados de las tablas 3.5 y 3.6, en ambos casos el refinamiento converge solamente al proponer un modelo que involucra a un polihidroxo-complejo de $\text{Al}(\text{III})\text{-Ga}(\text{III})\text{-OH}$ de estequiometría (12.1.28). Asimismo, es importante resaltar que estos resultados son consistentes con aquellos obtenidos para los sistemas $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ y $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ ya que en ambos casos se obtiene prácticamente el mismo valor para la constante de formación del polihidroxo-complejo $\text{Al}_{12}\text{Ga}(\text{OH})_{28}^{11+}$ (del orden de 10^{-89}), además en el caso en el que todas las constantes se refinaron los valores obtenidos para las constantes de formación de los hidroxocomplejos de

aluminio(III) y de galio(III) fueron muy similares a aquellos determinados para cada sistema. en particular las tablas 3.3 y 3.4 de este trabajo.

Con base en los resultados obtenidos para las constantes de formación tanto de los complejos hidroxido-aluminio, hidroxido-galio y para el complejo mixto $\text{Al}_{12}\text{Ga}(\text{OH})_{28}^{11+}$ se elaboraron los diagramas de distribución de especies en el plano $F_{\text{Al(III)}} = f(\text{pH})$ (figuras 3.8, 3.9, 3.10 y Anexo 2), en ellos se puede observar como al incrementarse la concentración de los cationes en el sistema la fracción molar del hidroxido-complejo de estequiometría (3,4) se aumenta y la aparición del complejo (13,32) comienza a suceder a valores de pH menores, mientras que la fracción molar del monómero (1,1) disminuye. Por otro lado, es importante destacar que la aparición del complejo $\text{Al}_{12}\text{Ga}(\text{OH})_{28}^{11+}$ comienza a tener lugar a valores de pH alrededor de 4.0 y, además, es posible apreciar el incremento notable en la fracción molar del complejo mixto, ya que para la menor relación de concentraciones la fracción molar de este complejo es aproximadamente de 0.10, mientras que para una mayor relación de concentraciones consideradas en este trabajo la fracción molar llega a ser de 0.60 aproximadamente, de acuerdo a estos diagramas de distribución se tiene que esta especie se forma en solución en un intervalo de pH 4.0 a pH 5.0 aproximadamente.

También se trazaron los diagramas $F_{\text{Ga(III)}} = f(\text{pH})$ (figuras 3.11, 3.12, 3.13 y Anexo 2) en los cuales se observa que para el catión solvatado (Ga^{3+}) y para el hidroxido-complejo (1,2) la fracción molar es prácticamente la misma independientemente de la concentración de los cationes en el sistema, excepto con una muy ligera disminución de la fracción molar del complejo (1,2) en la zona de valores de pH en donde aparece el complejo $\text{Al}_{12}\text{Ga}(\text{OH})_{28}$.

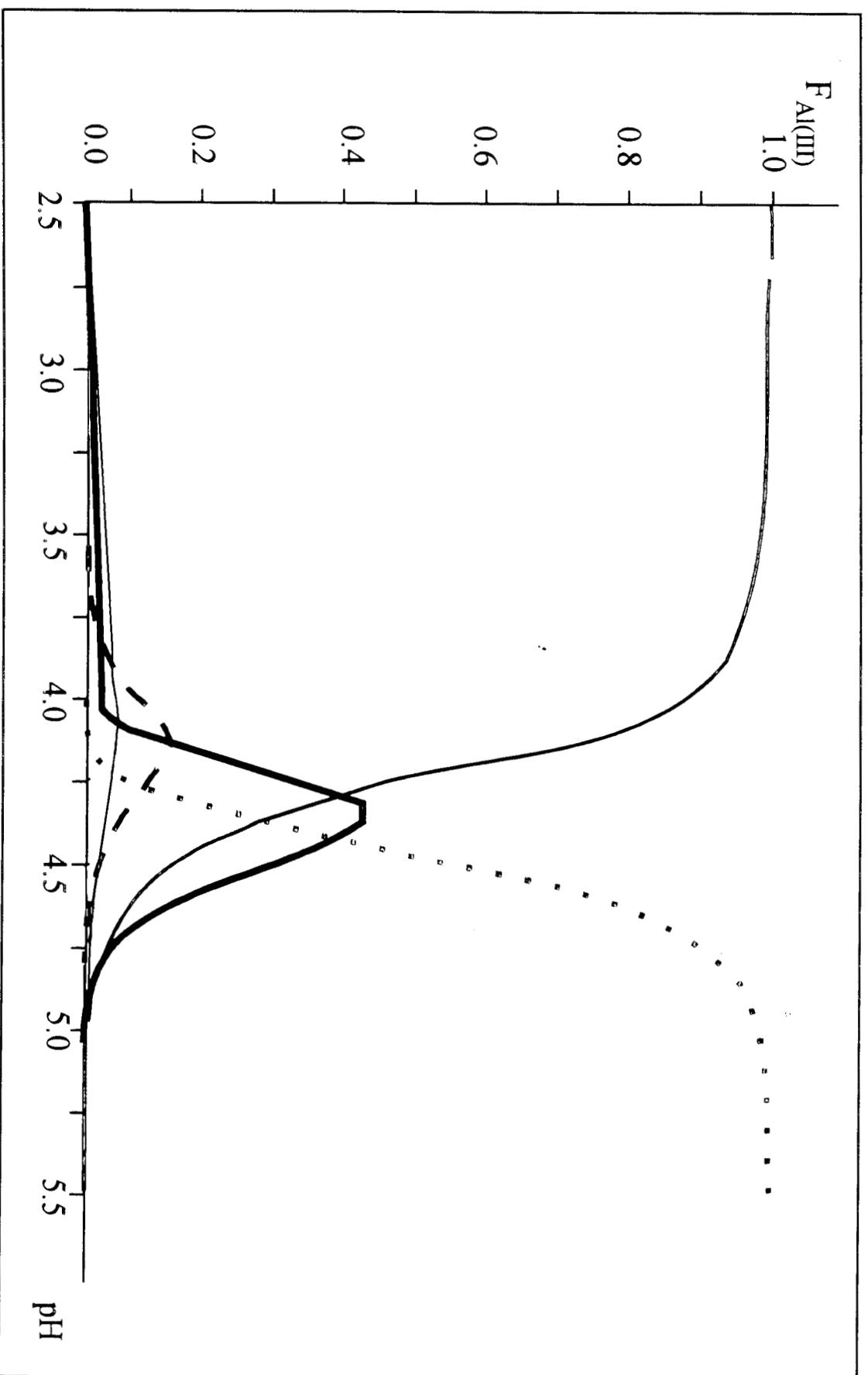


Figura 3.9. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{T_0} = 11.880E-3M$ y $[Ga(III)]_{T_0} = 10.420E-4M$; — Al^{3+} , — $Al(OH)_2^+$, — $Al_3(OH)_4^{5+}$, $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$, — $Al_{12}Ga(OH)_{28}^{11+}$

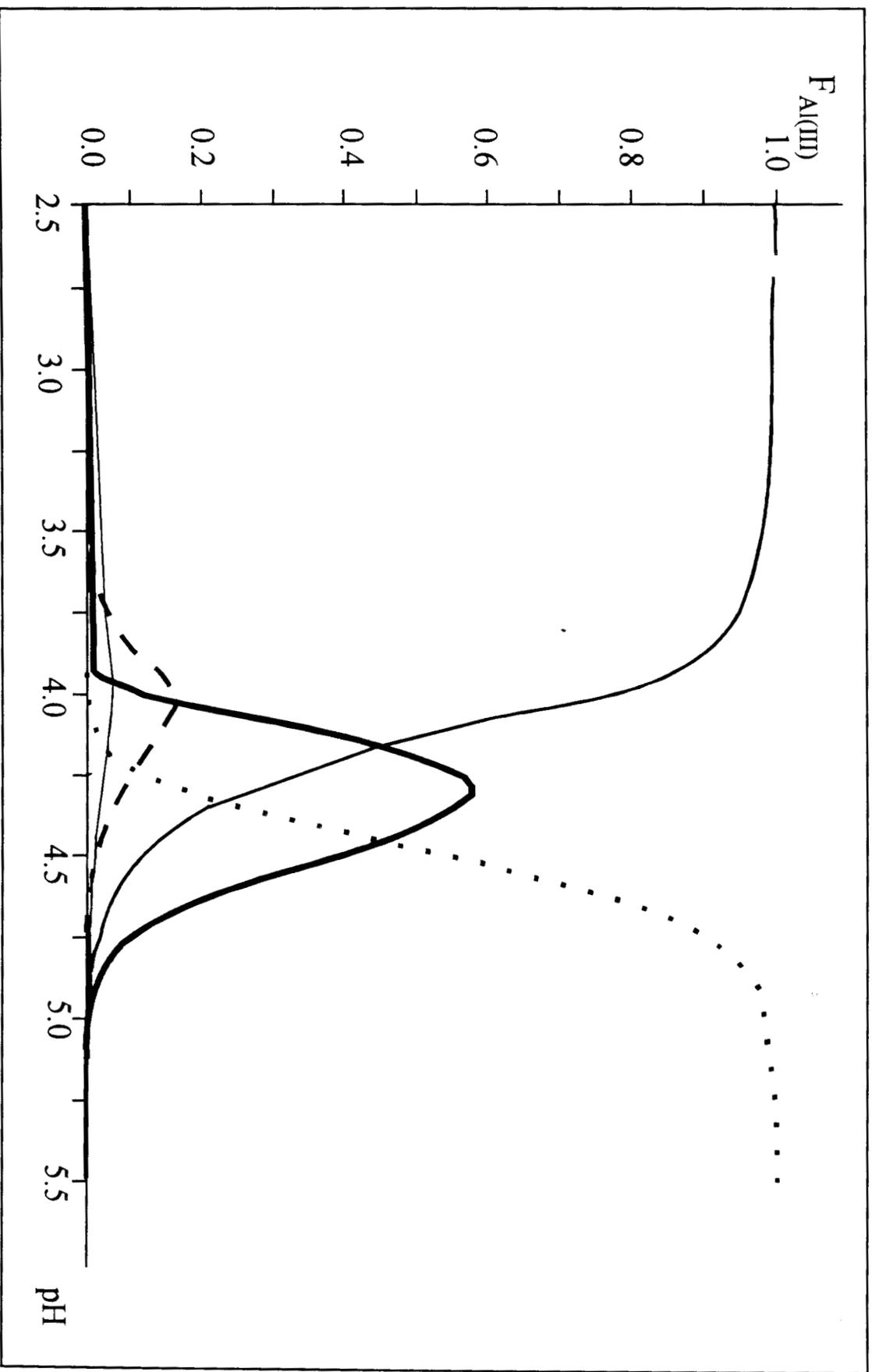


Figura 3.10. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{Tot} = 19.8000E-3M$ y $[Ga(III)]_{Tot} = 17.360E-4M$; — Al^{3+} , — $Al(OH)_2^+$, $Al_3(OH)_4^{5+}$, $Al_3(OH)_3^{7+}$, — $Al_3(OH)_2^{11+}$

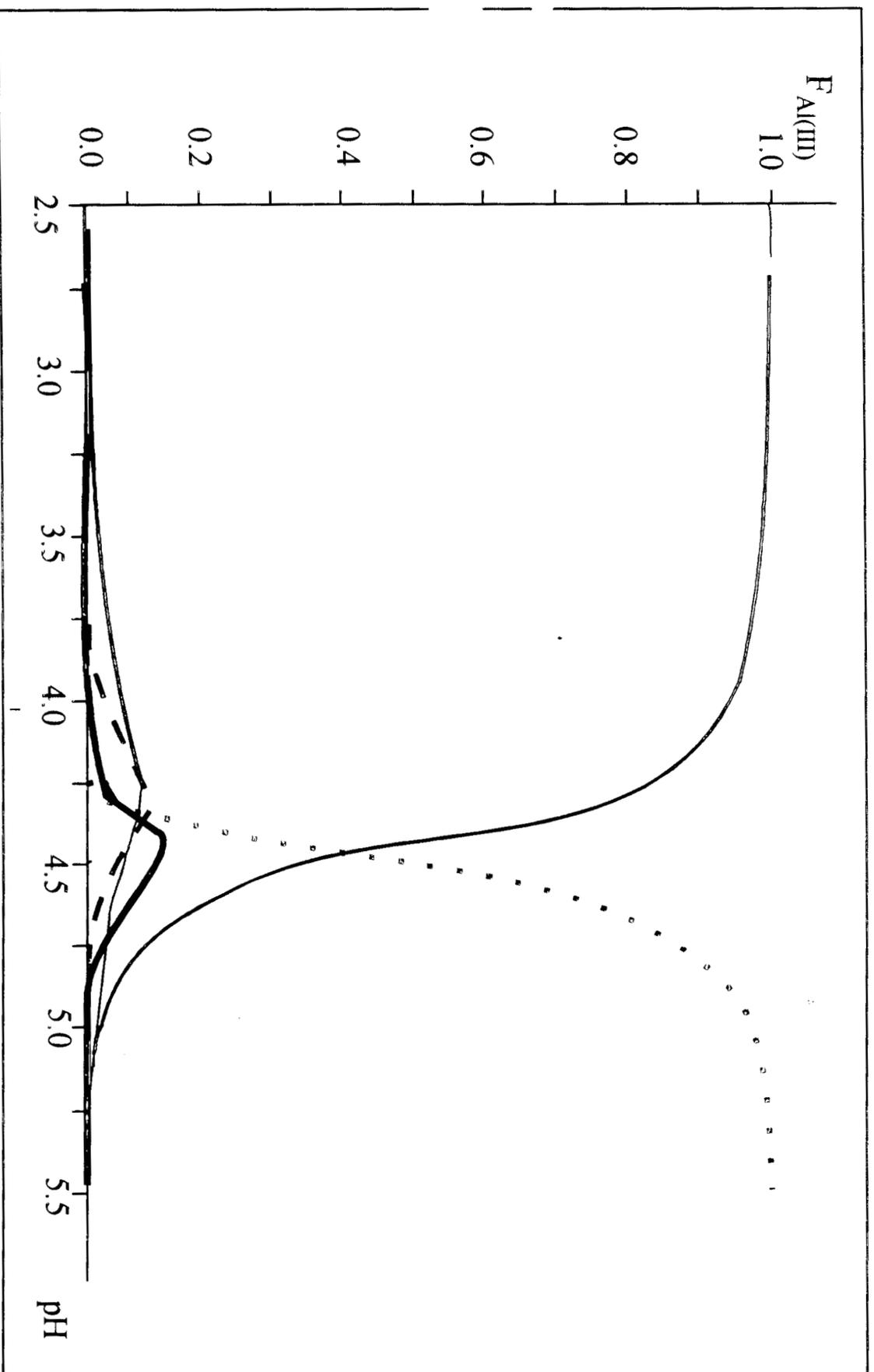


Figura 3.8. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{T_0} = 3.960E-3M$ y $[Ga(III)]_{T_0} = 3.472E-4M$; — Al^{3+} , — $Al(OH)_2^+$, - - - - $Al_3(OH)_4^{5+}$, $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$, — $Al_{12}Ga(OH)_{28}^{11+}$

Sin embargo, como era de esperarse, al igual que en los diagramas de $F_{\text{Al(III)}} = f(\text{pH})$ se observa un incremento notable en la fracción molar del complejo mixto de estequiometría (12,1,28) conforme la concentración de los cationes aumenta, y se aprecia la considerable disminución de la fracción molar del monomero (1,3) precisamente en el intervalo en donde aparece el polihidroxo-complejo de aluminio-galio-hidroxo.

3.2.3.1. Conclusiones

Así de acuerdo a estos resultados se propone que en el proceso de hidrólisis de un sistema en el cual se encuentran los cationes Al(III) y Ga(III) en una relación molar de 12/1 aproximadamente se forma, además de los hidroxocomplejos de cada uno de los cationes, un polihidroxo-complejo de estequiometría (12,1,28), del cual solamente Bradley y colaboradores⁽⁴⁾, mediante estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) habían evidenciado su existencia, sin embargo no se había determinado hasta el momento el valor de la constante de formación de dicha especie. Así en este trabajo mediante datos potenciométricos y mediante un método numérico con ayuda de un programa computacional (*SUPERQUAD*) se determinó el valor de la constante del complejo $\text{Al}_{12}\text{Ga}(\text{OH})_{28}^{11-}$ en solución acuosa siendo este de $\beta = 10^{-89.40}$. Estableciéndose que esta especie puede llegar (dependiendo de las concentraciones de los cationes en el sistema) a predominar sobre todas las demás en solución, pudiendo ser de gran ayuda para la comprensión de problemas de interés catalítico y de tecnología en donde se vean involucrados sistemas de este tipo

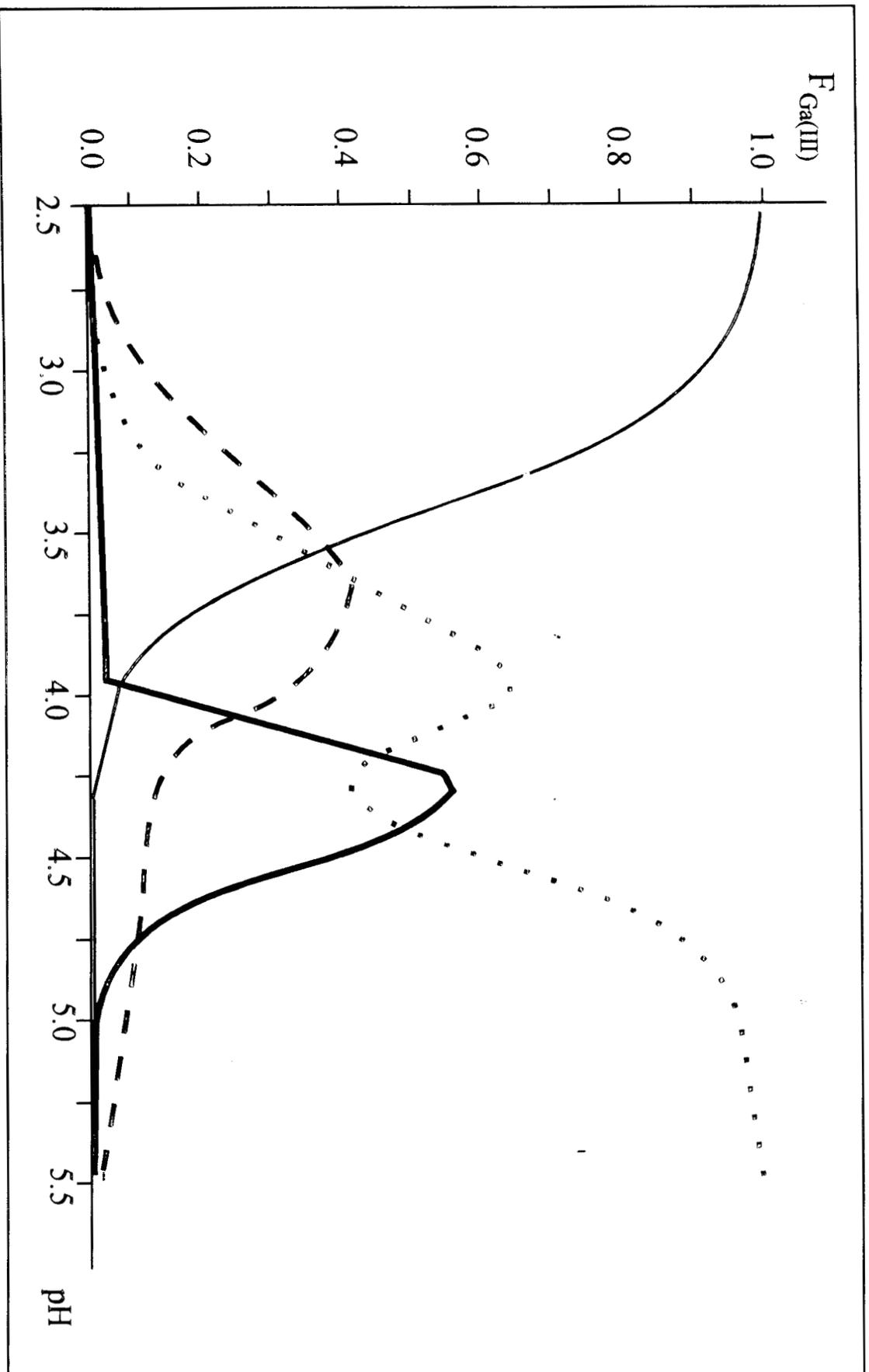


Figura 3.13. Diagrama de Distribución para las especies de Gallio en solución para un sistema con $[\text{Al(III)}]_{\text{Total}} = 19.8000\text{E-}3\text{M}$ y $[\text{Ga(III)}]_{\text{Total}} = 17.360\text{E-}4\text{M}$; — Ga^{3+} , Ga(OH)_2^+ , Ga(OH)_3 , ——— $\text{Al}_{12}\text{Ga(OH)}_{28}^{11+}$

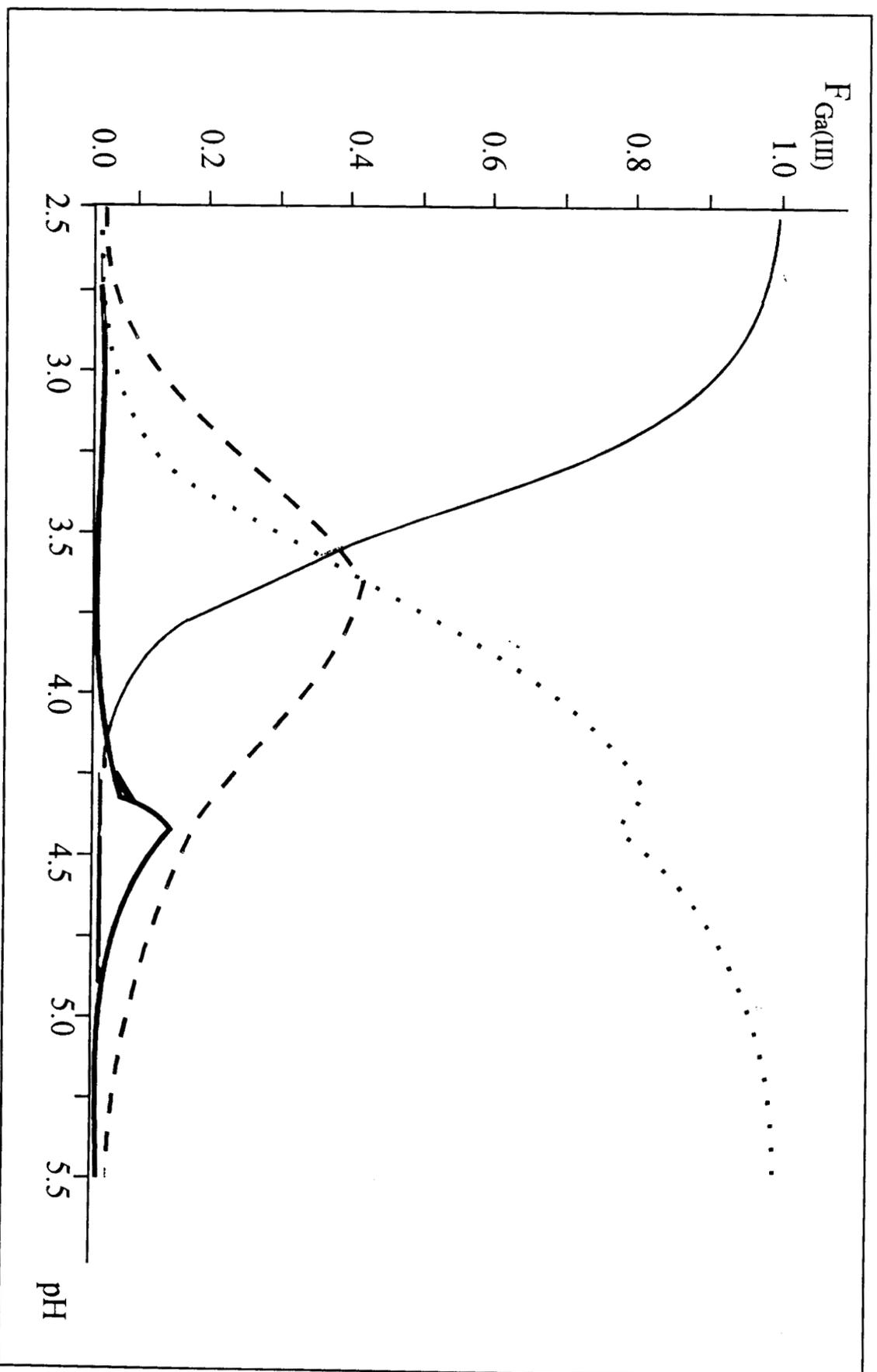


Figura 3.11. Diagrama de Distribución para las especies de Gallio en solución para un sistema con $[\text{Al(III)}]_{\text{tot}} = 3.960\text{E-}3\text{M}$ y $[\text{Ga(III)}]_{\text{tot}} = 3.472\text{E-}4\text{M}$; — Ga^{3+} , Ga(OH)_2^+ , Ga(OH)_3 , — $\text{Al}_{12}\text{Ga(OH)}_{28}^{11+}$

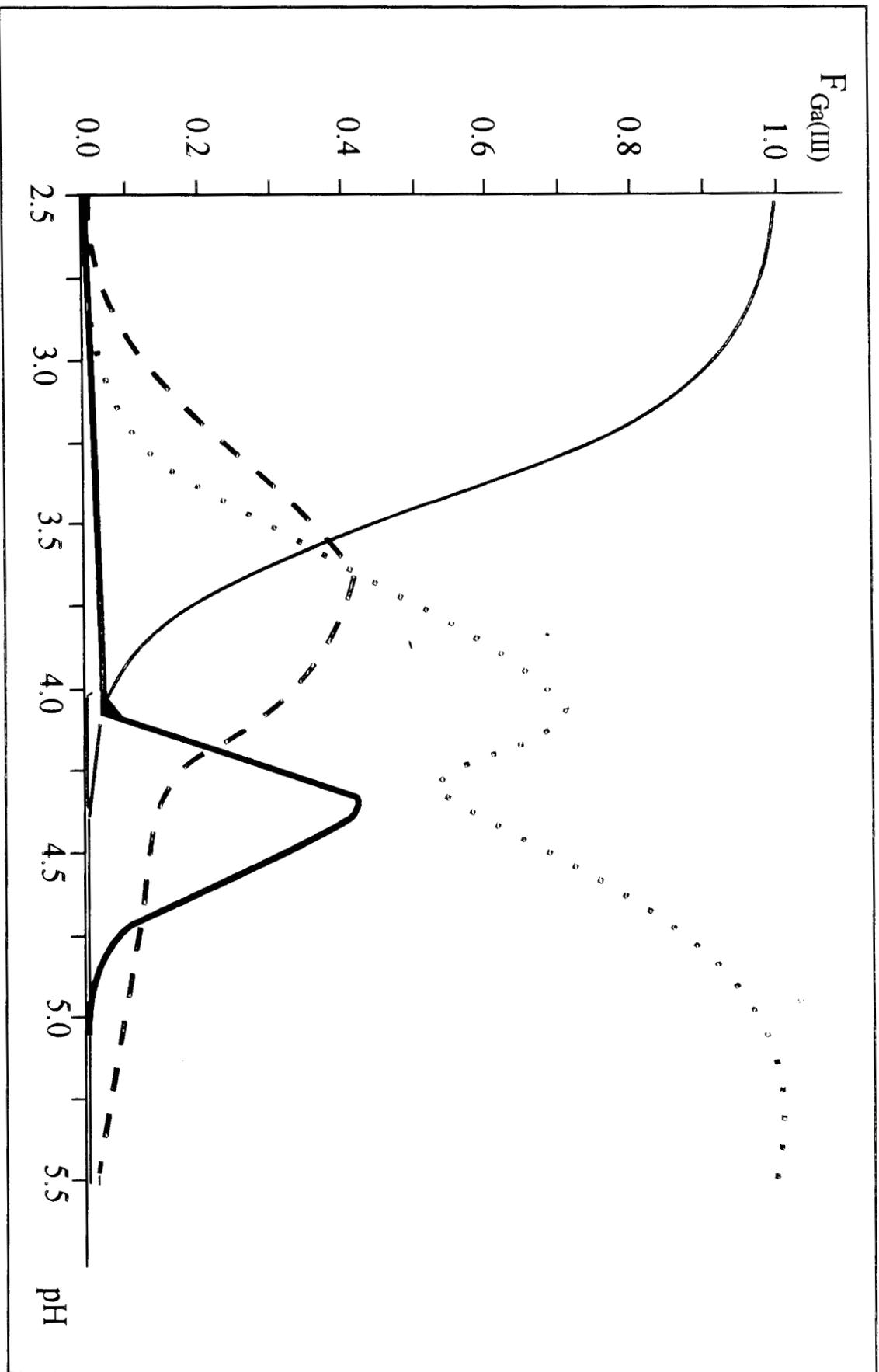


Figura 3.12. Diagrama de Distribución para las especies de Ga(III) en solución para un sistema con
 $[Al(III)]_{T_{ort}} = 11.880E-3M$ y $[Ga(III)]_{T_{ort}} = 10.420E-4M$; — Ga^{3+} , - · - $Ga(OH)_2^+$, · · · $Ga(OH)_3$,
 — $Al_{12}Ga(OH)_{28}^{11+}$

3.3. Estudio de Resonancia Magnética Nuclear para la Identificación de Especies en Solución.

3.3.1. Sistema $Ga(NO_3)_3 - NaOH - H_2O$

Numerosos estudios⁽¹⁵⁻¹⁹⁾ de RMN se han avocado al estudio de la hidrólisis de aluminio(III) en solución acuosa y se ha logrado poner en evidencia la existencia de una especie polinuclear de aluminio(III)-hidroxo el cual consiste de acuerdo a la configuración de Keggin en un átomo central de aluminio tetraédrico rodeado de doce átomos de aluminio octaédricos²⁰, lo cual corresponde con los resultados obtenidos en este trabajo que ponen en evidencia la formación del complejo $Al_{13}(OH)_{32}$ en solución acuosa (tabla 3.3). Sin embargo, el estudio de la hidrólisis de galio(III) en solución acuosa por RMN ha recibido poca atención, en este trabajo se realizó un análisis de la hidrólisis de Ga(III) mediante RMN para establecer si es posible la formación de especies polinucleares; para ello se prepararon sistemas con diferentes relaciones de OH/M para llevar a cabo la hidrólisis del catión (tabla 3.7).

Tabla 3.7. Sistemas para el estudio de la hidrólisis de Ga(III) por RMN.

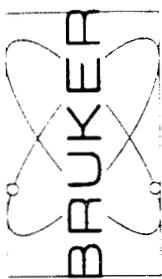
Sistema	OH/M	pH
A	0.00	2.655
B	0.30	3.096
C	0.50	3.248
D	1.50	3.718
E	2.30	4.224

En todos los sistemas la concentración de Ga(III) fue de 0.01M

En la figura 3.14 se muestran los espectros de RMN de ^{71}Ga obtenidos para las soluciones, en ellos se puede observar que cuando se tiene una relación OH/M igual a 0.0 aparece un solo pico a 0.0 ppm el cual se atribuye a una especie de geometría octaédrica, que considerando el diagrama de distribución para galio(III) (figura 3.15) correspondería al catión solvatado (representado por Ga^{3+}); conforme la relación OH/M se incrementa hasta 0.50 la señal se “ensancha” lo cual puede deberse a que la aumenta la fracción molar del complejo $\text{Ga}(\text{OH})_2$ en solución (cuya geometría también es octaédrica) lo que puede generar un ambiente distorsionado. Por otro lado se observa que a relaciones molares OH/M que van de 1.50 a 2.30 (esto es poco antes de que ocurra la precipitación de galio) la señal prácticamente desaparece, lo cual podría deberse a que para estas relaciones la fracción molar del catión solvatado es mínima y predominan básicamente los complejos de galio(III)-hidroxo de estequiometría (1,1) y (1,2) lo cual podría generar una pérdida de simetría en el sistema o bien que el tiempo de relajación fuera muy rápido lo cual podría ser la explicación de la desaparición de la señal. Por otro lado, en caso de que existieran especies polinucleares de alto peso molecular se esperaría obtener una señal en RMN después de 0.0 ppm lo que indicaría una estructura de geometría tetraédrica como ocurre en el caso del complejo tridecámero de aluminio¹¹⁻¹⁵.

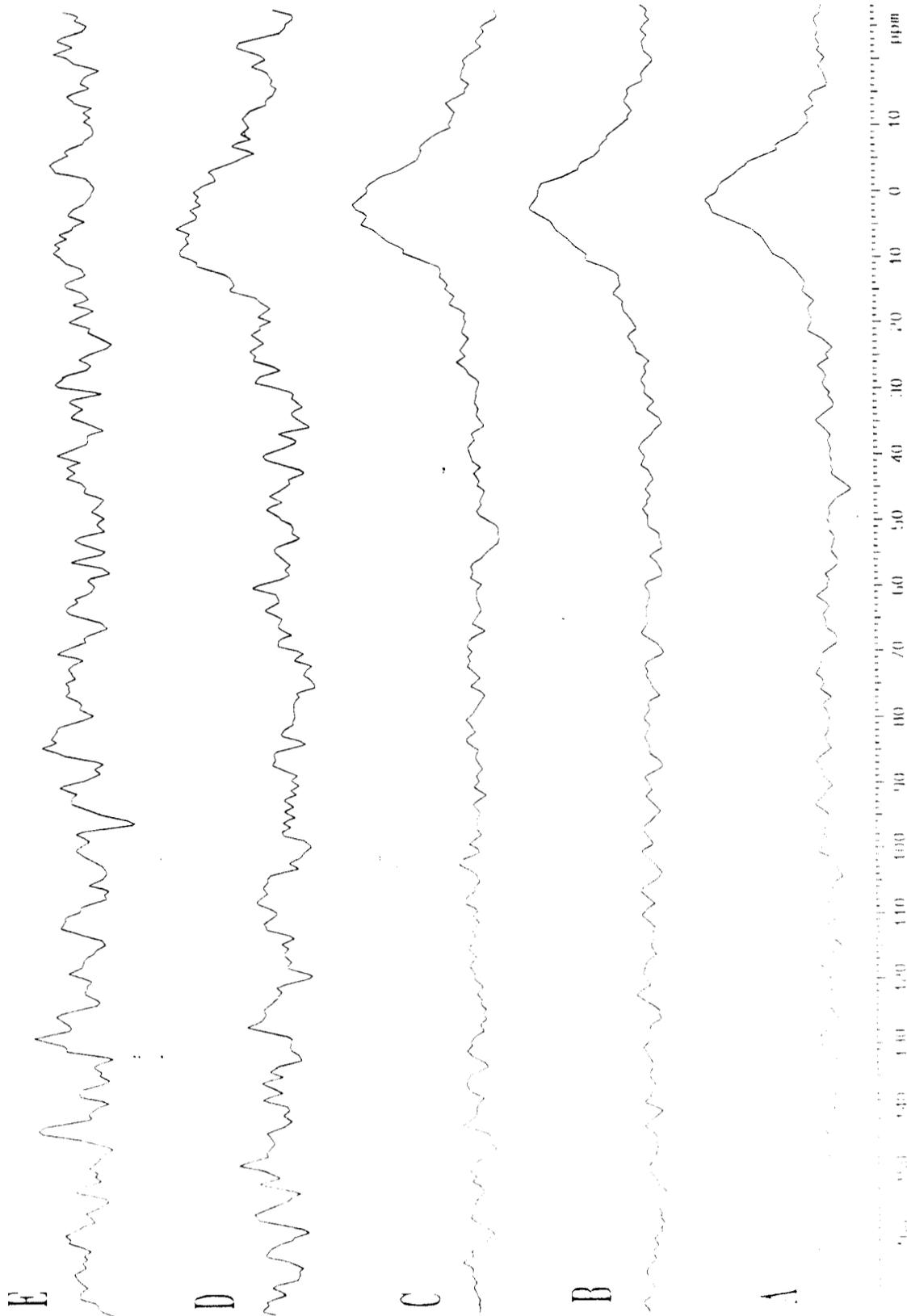
3.3.1.1. Conclusiones.

En este estudio se corrobora lo determinado en el estudio potenciométrico realizado en este trabajo (ver sección 3.2.2). estableciéndose que en la hidrólisis de galio(III) solamente se forman complejos monoméricos de galio-hidroxo ($\text{Ga}(\text{OH})_2$ y $\text{Ga}(\text{OH})_3$), debido a que tampoco fue posible poner en evidencia a especies polinucleares de alto peso molecular de Ga(III) mediante un estudio de RMN en solución, ya que en caso de que estas



71 Ga
 A: 0 H / M 0 : 0 0
 B: 0 H / M 0 : 3 0
 C: 0 H / M 0 : 5 0
 D: 0 H / M 1 : 5 0
 E: 0 H / M 2 : 3 0
 Temperature: 298 K

NAME GALIO.00
 EXPNO 1
 PROCNO 1
 USER guest
 OU u
 TD 5352
 NS 5680
 DS 0
 SW 239.267 ppr
 SWH 36496.35 Hz
 FWH 185600.00 Hz
 AQ 0.073 sec
 DW 13.700 usec
 DE 4.500 usec
 DR 17
 SF01 152.53 MHz
 BF1 152.52 MHz
 O1 18301.88 Hz
 SF02 500.13 MHz
 BF2 500.13 MHz
 O2 0.00 Hz
 RD 0.000 sec
 PW 0.00 usec
 AUNM au_zg
 PULPROG zg
 NUCLEUS off
 DECNUC off
 SI 32768
 SR 7600.68 Hz
 HZPPT 1.11 Hz
 SW_p 36496.350 ppr
 SSB 0
 LB 200.00 Hz
 GB 0.00 Hz
 PHC0 64.21 degr
 PHC1 123.80 degr
 ABSF1 189.803 ppr
 ABSF2 -49.481 ppr
 WDW 1 M



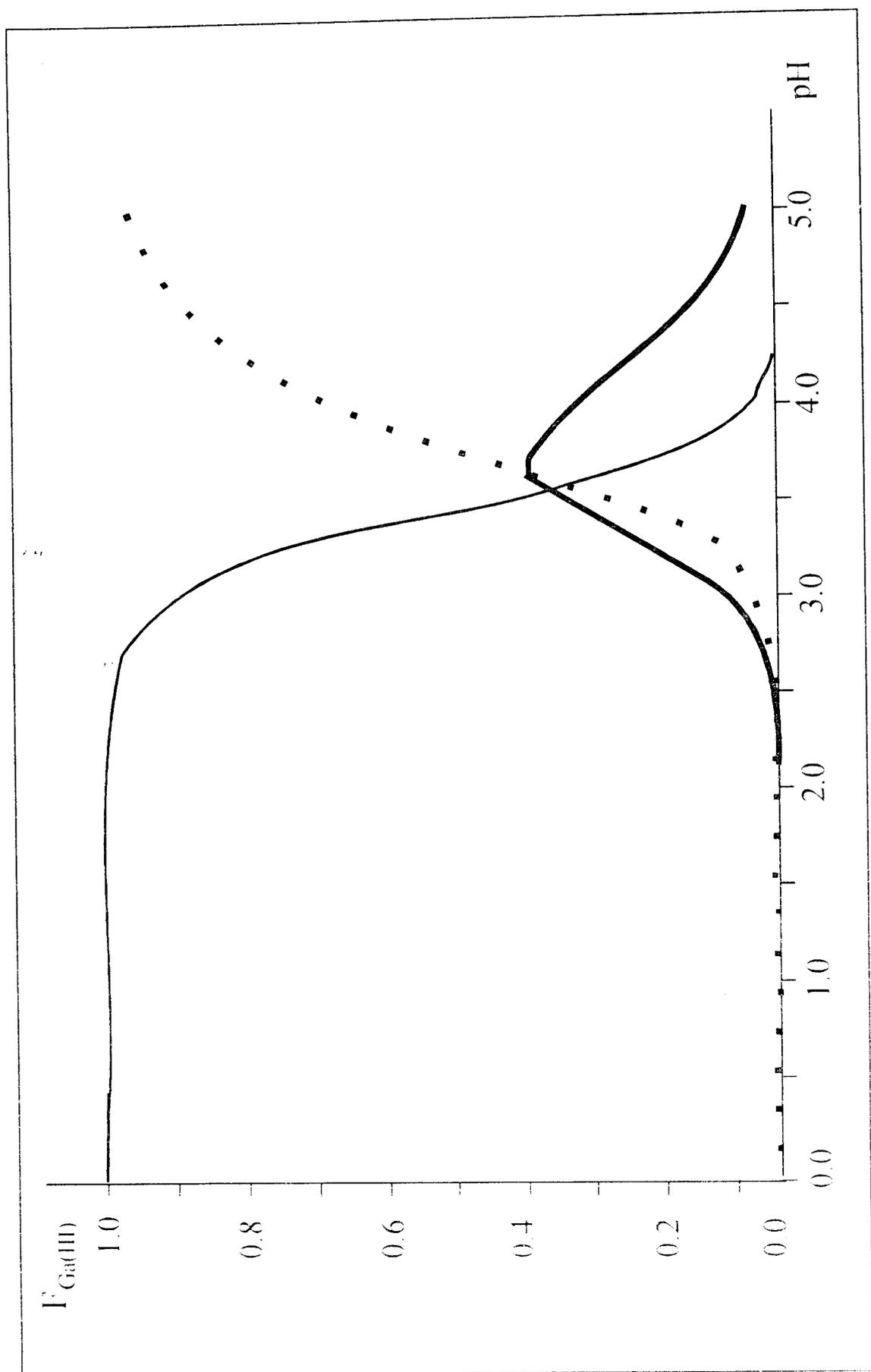


Figura 3.15 Diagrama de Distribución para las especies de Gall) en solución para un sistema con $[Ga(OH)]_{total} = 0.01M$: Ga^{3+} — $Ga(OH)^{2+}$, $Ga(OH)_3$.

se formarían se hubiera esperado la aparición de una señal de ^{71}Ga después de 0.0 ppm lo que indicaría una especie de galio tetraédrica, sin embargo esta señal no se pudo obtener como ya se mencionó anteriormente.

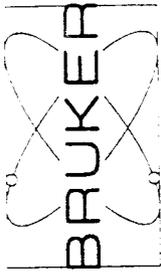
3.3.2. Sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ga}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

Los espectros de RMN para ^{71}Ga obtenidos, para cada uno de los sistemas que se muestran en la tabla 3.8, se observan en la figura 3.16, en ellos se puede apreciar que se presenta un comportamiento sumamente interesante. Ya que cuando se tiene una relación molar OH/M de 0.00 el espectro exhibe una sola señal en 0.0 ppm lo cual correspondería

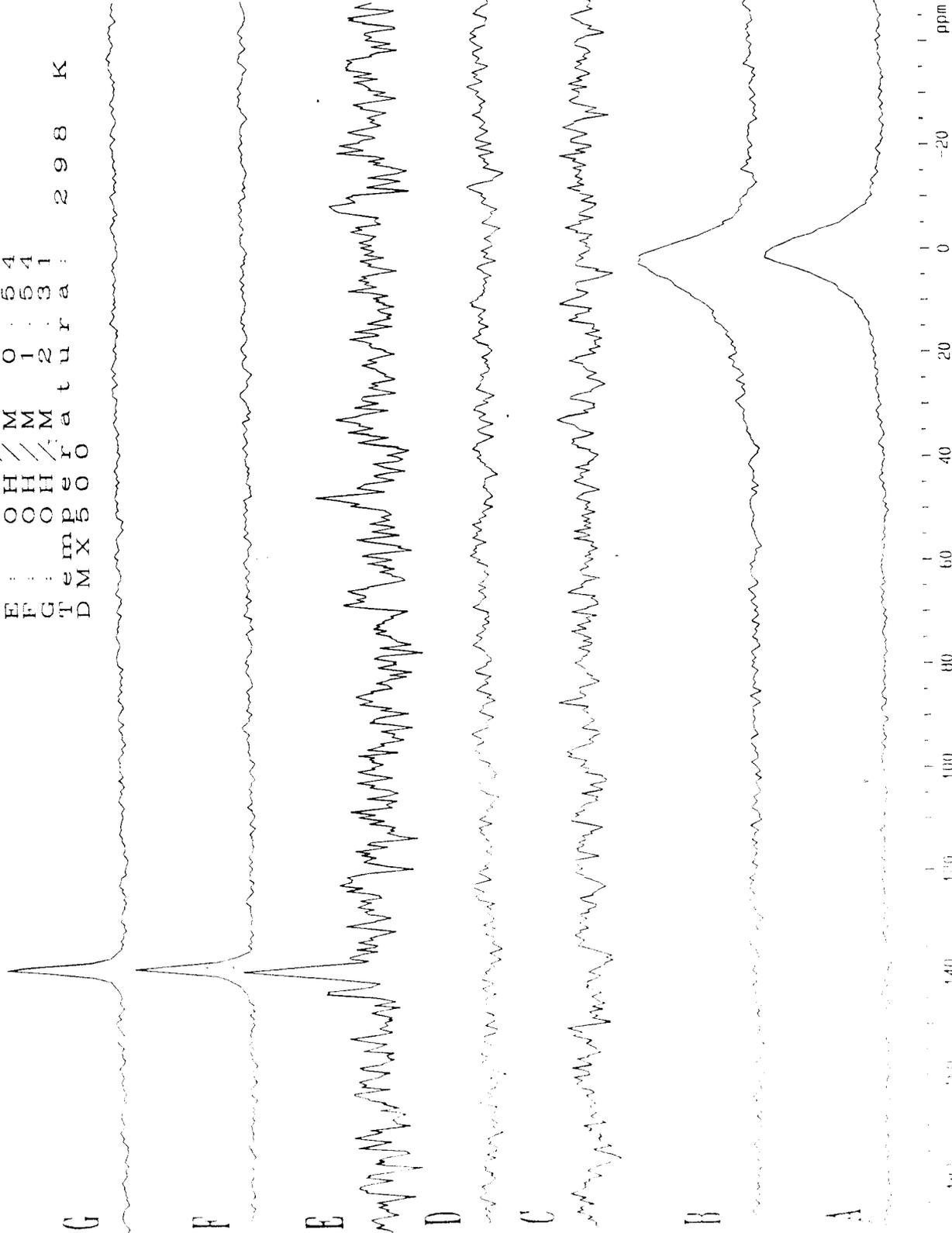
Tabla 3.8. Sistemas para el estudio de la hidrólisis de un sistema de Al(III)/Ga(III) por RMN.

Sistema	OH/M	pH
A	0.00	2.781
B	0.22	3.119
C	0.31	3.359
D	0.40	3.547
E	0.54	3.782
F	1.54	4.053
G	2.31	4.295

En todos los sistemas la concentración de Al(III) fue de 0.12M y la concentración de Ga(III) fue de 0.01M.



7 I G a
 A : O H
 B : O H
 C : O H
 D : O H
 E : O H
 F : O H
 G : O H
 T e m p e r a t u r e : 298 K
 D M X 5 0 0



NAME gell1071 278
 EXPNO 1
 PROCNO 1
 USER guest
 DU u
 TD 2496
 DS 16893
 NS 0
 SS 249 267 60M
 SW 96496.35 Hz
 FWH 1656200.00 Hz
 AQ 0.034 sec
 LG 13 700 usec
 LK 4 200 usec
 UR 17
 SF01 152.53 MHz
 BF1 152.52 MHz
 O1 10301.88 Hz
 SF02 500.13 MHz
 BF2 500.13 MHz
 O2 0.00 Hz
 PD 0.000 sec
 PH 0.00 usec
 ALPH au_29
 PULPROG zg
 NUC1US off
 DECOUC off
 SI 32768
 SA 7832.96 Hz
 HZPP1 1.11 Hz
 SM_p 36496.350 ppp
 SFO 0
 LB 100.00 Hz
 GB 0.00 usec
 HX0 152.52 MHz
 HX1 0.00 usec
 HX2 100.000 ppp
 ADX1 49.033 ppp
 MUX LK
 NAME gell1071 278
 EXPNO 1
 PROCNO 1
 UQ1H guest
 TD 2496
 DU u
 NS 16893
 US 11
 SW 96496.35 Hz
 FWH 1656200.00 Hz
 AQ 0.034 sec
 LG 13 700 usec
 LK 4 200 usec
 UR 17
 SF01 152.53 MHz
 BF1 152.52 MHz
 O1 10301.88 Hz
 SF02 500.13 MHz
 BF2 500.13 MHz
 O2 0.00 Hz
 PD 0.000 sec
 PH 0.00 usec
 ALPH au_29
 PULPROG zg
 NUC1US off
 DECOUC off
 SI 32768
 SA 7832.96 Hz
 HZPP1 1.11 Hz
 SM_p 36496.350 ppp
 SFO 0
 LB 100.00 Hz
 GB 0.00 usec
 HX0 152.52 MHz
 HX1 0.00 usec
 HX2 100.000 ppp
 ADX1 49.033 ppp
 MUX LK

básicamente al catión solvatado (Ga^{3+}) como se puede observar en el diagrama de distribución (figura 3.17), cuando la relación molar OH/M se incrementa hasta un valor de 0.22 se sigue observando únicamente una señal, aunque cabe destacar que ésta es más ancha debido a la aparición del complejo (1,1) de galio-hidroxo lo cual puede generar una distorsión en el ambiente. Al alcanzarse una relación OH/M de 0.31 y hasta una relación de 0.40 la señal de ^{71}Ga , al igual que para el sistema de $\text{Ga(III)-H}^- \text{-H}_2\text{O}$, desaparece esto puede atribuirse como ya se mencionó anteriormente a que se tienen valores de pH en los cuales predominan los complejos monoméricos de galio(III)-hidroxo de estequiometría (1,2) y (1,3) y estos podrían generar una pérdida de simetría en el sistema o bien un tiempo de relajación muy rápido. Una vez que se tiene en el sistema una OH/M de 0.54 empieza a aparecer una sola señal en aproximadamente 138 ppm, lo cual de acuerdo con Bradley y colaboradores²⁰ correspondería a un núcleo de galio tetraédrico, lo que nos permite atribuírsela al polihidroxo-complejo de $\text{Al}_{12}\text{Ga(OH)}_{28}$ (determinado en el estudio potenciométrico, ver sección 3.2.3), pensando en una estructura que implicaría a un átomo central octaédrico de galio rodeado de doce átomos de aluminio. Cabe destacar que conforme se incrementa la relación molar de hidróxido en el sistema (1.54 y 2.31) se observa que se obtiene una señal mejor definida, además de obtenerse más rápidamente; otra característica es que esta señal es mucho más fina que la que se tiene a 0.0 ppm lo cual indica que hay un ambiente menos distorsionado. El que la señal aparezca mejor definida y más rápidamente viene siendo lógico si se considera que a estas relaciones OH/M se tiene valores de pH en los que predomina francamente el polihidroxo-complejo (figura 3.17)

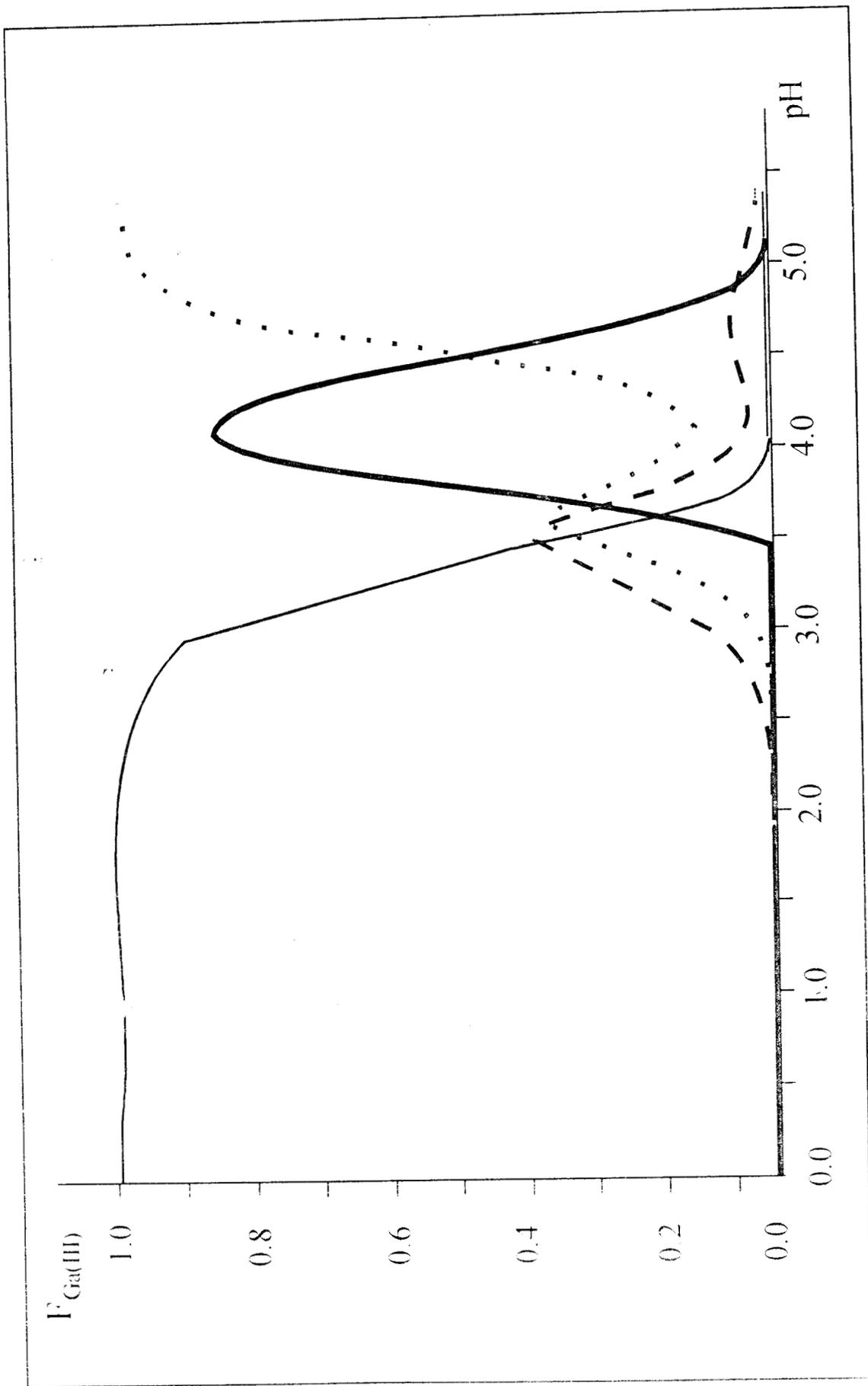


Figura 3.17. Diagrama de Distribución para las especies de Gall) en solución para un sistema con $[\text{Al(OH)}]_{\text{Tot}} = 0.120\text{M}$ y $[\text{Ga(OH)}]_{\text{Tot}} = 0.010\text{M}$; — Ga^{3+} , - - - Ga(OH)_2^+ , ···· Ga(OH)_3 , - - - - $\text{Al}_2\text{Ga(OH)}_{28}^{14+}$.

3.3.2.1. Conclusiones

El estudio de RMN realizado en este trabajo para un sistema de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-H}^- \text{-H}_2\text{O}$ pone en evidencia la formación de un complejo de alto peso molecular ($\text{Al}_{12}\text{Ga}(\text{OH})_{28}$) en el que se tiene un átomo central de galio (octaédrico) rodeado de doce átomos de aluminio, corroborando lo realizado en el estudio potenciométrico (sección 3.2). Además en este estudio se puede apreciar perfectamente como al incrementar la concentración de hidróxido en el sistema, y por tanto el valor de pH, predomina el polihidroxo-complejo lo cual se manifiesta en la obtención de una señal mejor definida y obtenida en un tiempo menor.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES DEL TRABAJO

- En este trabajo se presenta evidencia basada en datos potenciométricos para establecer que en el sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ se forman las especies $\text{Al}(\text{OH})_2^-$ $[-\log\beta^* = 5.29(0.05)]$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ $[-\log\beta^* = 13.57 (0.05)]$ y $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7-}$ $[-\log\beta^* = 110.54 (0.10)]$. Se determinó, además con base en la información obtenida, que la aparición e incluso el predominio del complejo polinuclear de alto peso molecular ($\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7-}$) en solución acuosa puede ocurrir a concentraciones relativamente bajas de aluminio(III).

- Para el sistema $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$ se determinó, mediante un análisis numérico basado en información potenciométrica y mediante un estudio de resonancia magnética nuclear que las especies que se forman en solución son solamente monoméricas: $\text{Ga}(\text{OH})_2^-$ $[-\log\beta^* = 7.07(0.03)]$ y $\text{Ga}(\text{OH})_3$ $[-\log\beta^* = 10.71 (0.01)]$, no encontrándose evidencia para establecer la existencia de especies polinucleares ya sea de alto o bajo peso molecular.

- Se determinó mediante un estudio potenciométrico que en el sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$ con una relación de los cationes Al(III)/Ga(III) aproximadamente de 12/1 se forman los hidroxocomplejos de aluminio y galio mencionados anteriormente, así como un polihidroxocomplejo de peso molecular elevado ($\text{Al}_{12}\text{Ga}(\text{OH})_{28}^{11+}$) con una constante de formación del complejo en solución acuosa igual a $\beta^* = 10^{-89.40}$.
- El estudio de RMN realizado en este trabajo para un sistema de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ confirma los estudios de potencimetría realizados en este trabajo ya que se obtuvo una señal de resonancia para Ga^{71} para una especie de geometría octaédrica la cual se relacionó con el complejo $\text{Al}_{12}\text{Ga}(\text{OH})_{28}$ para el cual se propone un estructura constituida de un átomo central de galio (con un núcleo de geometría octaédrica) rodeado de doce átomos de aluminio.
- Se estableció que en el sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$ el polihidroxocomplejo: $\text{Al}_{12}\text{Ga}(\text{OH})_{28}$ puede llegar a ser una especie predominante en el sistema (dependiendo de las concentraciones de los cationes) sobre todas las demás en solución acuosa, lo cual puede ser de interés en el área de catálisis, dado que la presencia del galio podría incrementar la acidez de arcillas pilareadas con este precursor (en comparación con arcillas pilareadas solamente con aluminio) pudiendo ser muy importante en el desarrollo de sistemas catalíticos para hidrocarburos. Así mismo el modelo propuesto en este trabajo podría emplearse para comprender sistemas de interés tecnológico en donde se vean involucrados tanto Al(III) como Ga(III) en solución acuosa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Mahan B. H., *Química Curso Universitario*, 2de, Fondo educativo Interamericano. México, 1977.
- (2) Mortimer C. E., *Química*, Grupo Editorial Iberoamérica, México (1984).
- (3) Tóth Y., Zékany L. and Brücher E., *Polyhedron*, 7, 3, 871 (1984)
- (4) Bradley S. M., Kydd R. A. and Yamdagni R., *Mag. Reson. Chem.*, 28 (1990).
- (5) Schoefield K. and A. W. Taylor, *J Chem Soc.*, 4445 (1954).
- (6) Ito and N Yui, *Chem. Abs.*, 48, 5613c (1954)
- (7) Aveston J., *J. Chem. Soc.*, 4438 (1965).
- (8) Mesmer R. E. and Baes C. F. Jr., *Inor. Chem* , 10, 10. 2291 (1971).
- (9) Frink R. and Peech M., *Inor. Chem.*, 2. 3. 473 (1963)
- (10) Öhman O. and Forsling W., *Acta Chem. Scan.*, A35, 795 (1981)
- (11) Charlet, Deloume J. P., Duc G., Thomas-David G., *Bull. Soc. Chim. France*, 7-8, I222-I226 (1984).
- (12) Brown P., Sylva R. N. and Batley G. E., *J. Chem. Soc. Dalton Trans* , 1968 (1985)
- (13) Letterman R. D. and Asolekar S. R. , *Wat. Res* , 24, 8, 941 (1990)
- (14) Johansson G. *Acta Chem. Scan.*, 16, 403 (1962)

- (15) Bottero J. Y., Cases J. M., Flessinger F. and Potrier J. E., *J. Phys. Chem.*, 84, 2933 (1980)
- (16) Akkit J. W. and Farthing A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1617 (1981).
- (17) Akkit J. W. and Elders J. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1347 (1988).
- (18) Akkit J. W., Elders J. M., Fountaine L. R. and Kundo A. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1889 (1989).
- (19) Akkit J. W., Elders J. M., Fountaine L. R. and Kundo A. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1887 (1989).
- (20) Bradley S. M., Kydd R. A. and Yamdagni R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 413 (1990).
- (21) Wilson A. S. and Taube H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 3509 (1952).
- (22) Nazarenko V. A. and Antonovich V. P., *Inor. Chem.*, 13, 825 (1968).
- (23) Mesmer R. E. and Baes C. F. Jr., *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York (1976).
- (24) Yamada S., Iwanaya A., Funahashi s. and Tanaka M., *Inor. Chem.*, 23, 3528 (1984)
- (25) Campisi A. and tregloan P., *Inor. Cem. Acta*, 100, 251 (1985)
- (26) Brown P., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 399 (1989)
- (27) Martell A. E. and Smith R. M., *Critical stability Constants*. Vol 4, Plenum Press. New York (1977)
- (28) Secretaria de Salud, *Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos*, 5de. México (1988)
- (29) Gans P., Sabatini A. and Vacca A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1195 (1985)
- (30) Hartley F. R., Burgess C. and Alcock R. *Solution Equilibria*. Ellis Horwood Limited. England (1980).

- (31) Havel J. and Meloun J. *Computation of Solution Equilibria. II Potentiometry*. Univerzita J.E. Purkyne V. Brne, Brne (1985).
- (32) Contreras T. R., *Importancia de la Resonancia Magnética Nuclear en la Química Inorgánica*, Coloquio: Técnicas Analíticas Importantes en Química Inorgánica, AMQI. México (1993)
- (33) Mason J., *Multinuclear NMR*, Plenum Press, U.S.A. (1987)
- (34) Nathan J. y Díaz E., *Introducción a la resonancia Magnética Nuclear*, LIMUSA, México (1980)
- (35) Castellan G. W., *Fisicoquímica*, 2de. Addison-Wesley Iberoamericana, U.S.A. (1983)

ANEXO 1

ASPECTOS EXPERIMENTALES

A.1. Preparación de Soluciones

A.1.1. Solución Buffer de Ácido Acético-Acetato de Amonio.

Se pesan aproximadamente 77.1g de acetato de amonio y se disuelven en agua, se le adicionan 57mL de ácido acético glacial y se diluye con agua hasta un volumen de 1000mL.

A.1.2. Solución Indicadora de Ditizona.

Se disuelven 25.6mg de Ditizona en 100mL de etanol. esta solución se debe de usar antes de dos meses.

A.1.3. Solución Estándar de Zinc(II).

Se pesa la cantidad de zinc metálico ultrapuro y se disuelve totalmente en ácido nítrico concentrado, se calienta la solución hasta la evaporación total del ácido. los cristales obtenidos se disuelven con agua llevándose hasta la marca en un matraz volumétrico

Nota: Dependiendo de la concentración será la cantidad pesada de zinc metálico y el volumen a que se lleve la solución.

A.1.4. Ecuación de Corrección de los Valores de pH por Eficiencia de la Celda.

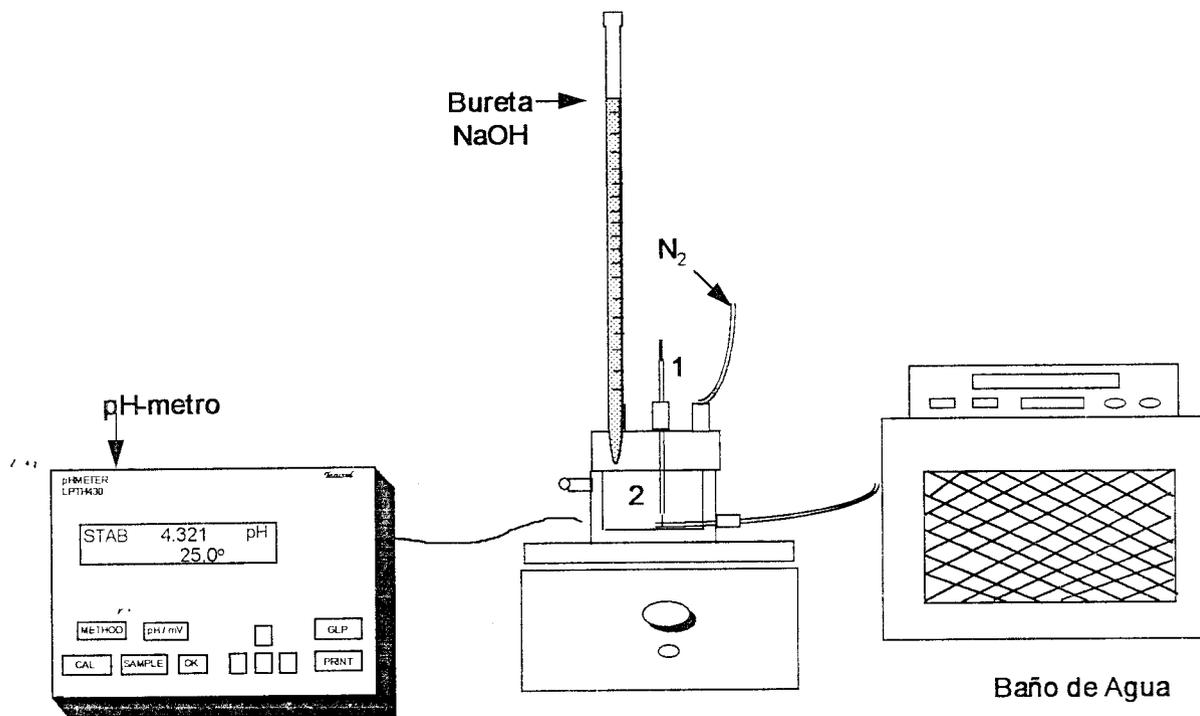
Los valores de pH se corrigieron por eficiencia de la celda, para lo cual se considera un comportamiento Nernstiano, siendo la ecuación la siguiente:

$$\text{pH}_{\text{corr}} = \left\langle \text{pH}_{\text{exp}} + \frac{(\text{pH}_{\text{cal}} - \text{pH}_{\text{exp}})}{\text{pH}_{\text{cal}}} \right\rangle \text{pH}_{\text{exp}} * E_f$$

en donde, pH_{corr} es el valor de pH corregido, pH_{exp} es el valor de pH determinado experimentalmente, pH_{cal} es el pH de calibración y E_f es la eficiencia de la celda

La eficiencia de la celda E_f se determina iterativamente mediante la graficación de los datos de pH_{coor} como función del potencial correspondiente a cada lectura de pH hasta la obtención de una pendiente de valor numérico igual a 59.16

A.1.5. Montaje Experimental para el Estudio Potenciométrico.



1. Electrodo combinado de vidrio con estándar interno y sensor de temperatura
2. Celda de doble camisa.

ANEXO 2
DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN
DE ESPECIES.

**A.2.1. DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN
DE ESPECIES.PARA EL SISTEMA $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$**

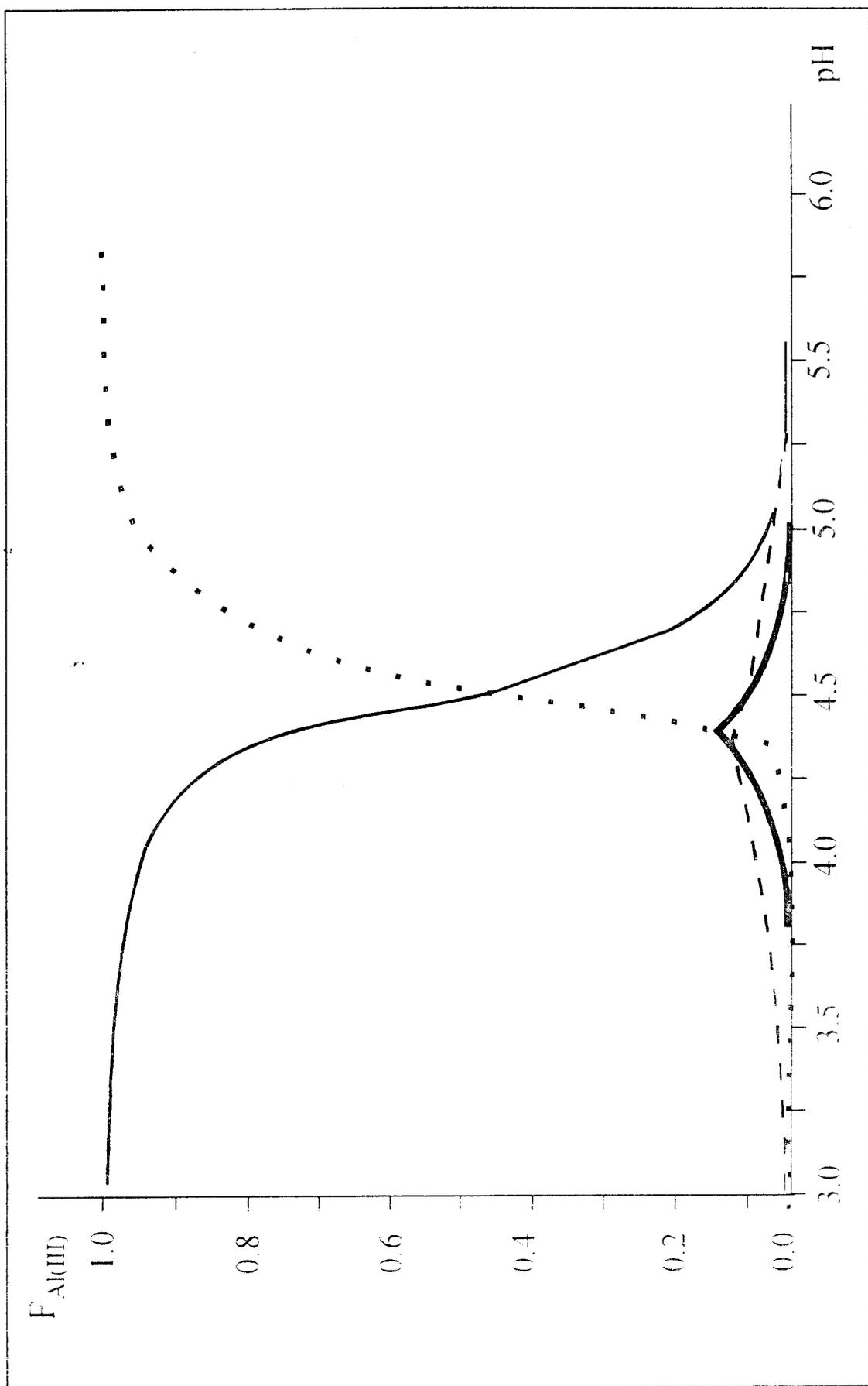


Figura A.2.1.1. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(OH)_3]_{tot} = 3.960E-3M$. Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^{-}$, $Al(OH)_5^{-7}$, $Al(OH)_6^{-3}$, $Al(OH)_7^{-4}$, $Al(OH)_8^{-5}$, $Al(OH)_9^{-6}$, $Al(OH)_{10}^{-7}$, $Al(OH)_{11}^{-8}$, $Al(OH)_{12}^{-9}$, $Al(OH)_{13}^{-10}$, $Al(OH)_{14}^{-11}$, $Al(OH)_{15}^{-12}$, $Al(OH)_{16}^{-13}$, $Al(OH)_{17}^{-14}$, $Al(OH)_{18}^{-15}$, $Al(OH)_{19}^{-16}$, $Al(OH)_{20}^{-17}$, $Al(OH)_{21}^{-18}$, $Al(OH)_{22}^{-19}$, $Al(OH)_{23}^{-20}$, $Al(OH)_{24}^{-21}$, $Al(OH)_{25}^{-22}$, $Al(OH)_{26}^{-23}$, $Al(OH)_{27}^{-24}$, $Al(OH)_{28}^{-25}$, $Al(OH)_{29}^{-26}$, $Al(OH)_{30}^{-27}$, $Al(OH)_{31}^{-28}$, $Al(OH)_{32}^{-29}$.

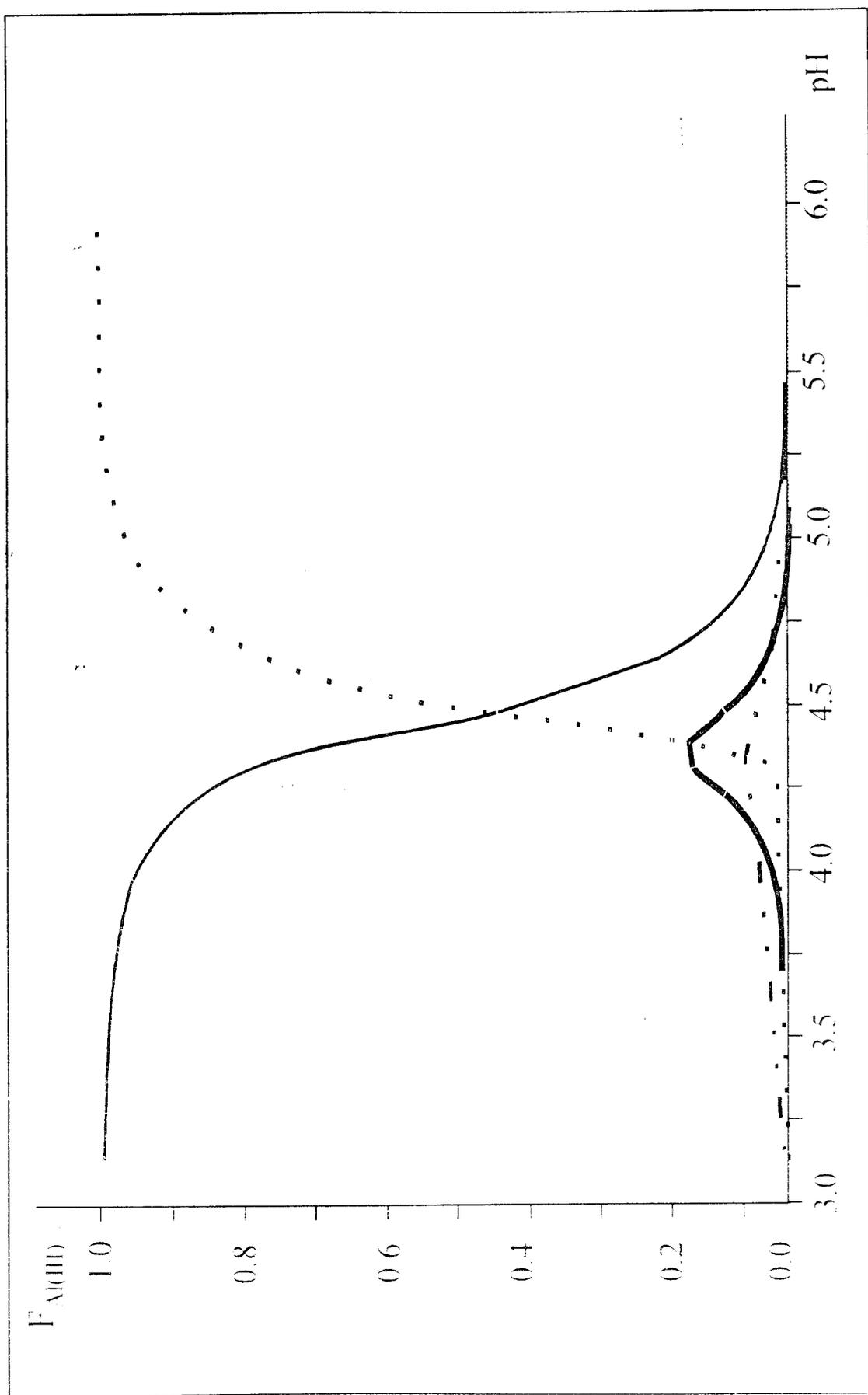


Figura A.2.1.2. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{total} = 7.920E-3M$: Al^{3+} , $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$, $Al_3(OH)_4^{5+}$, $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$

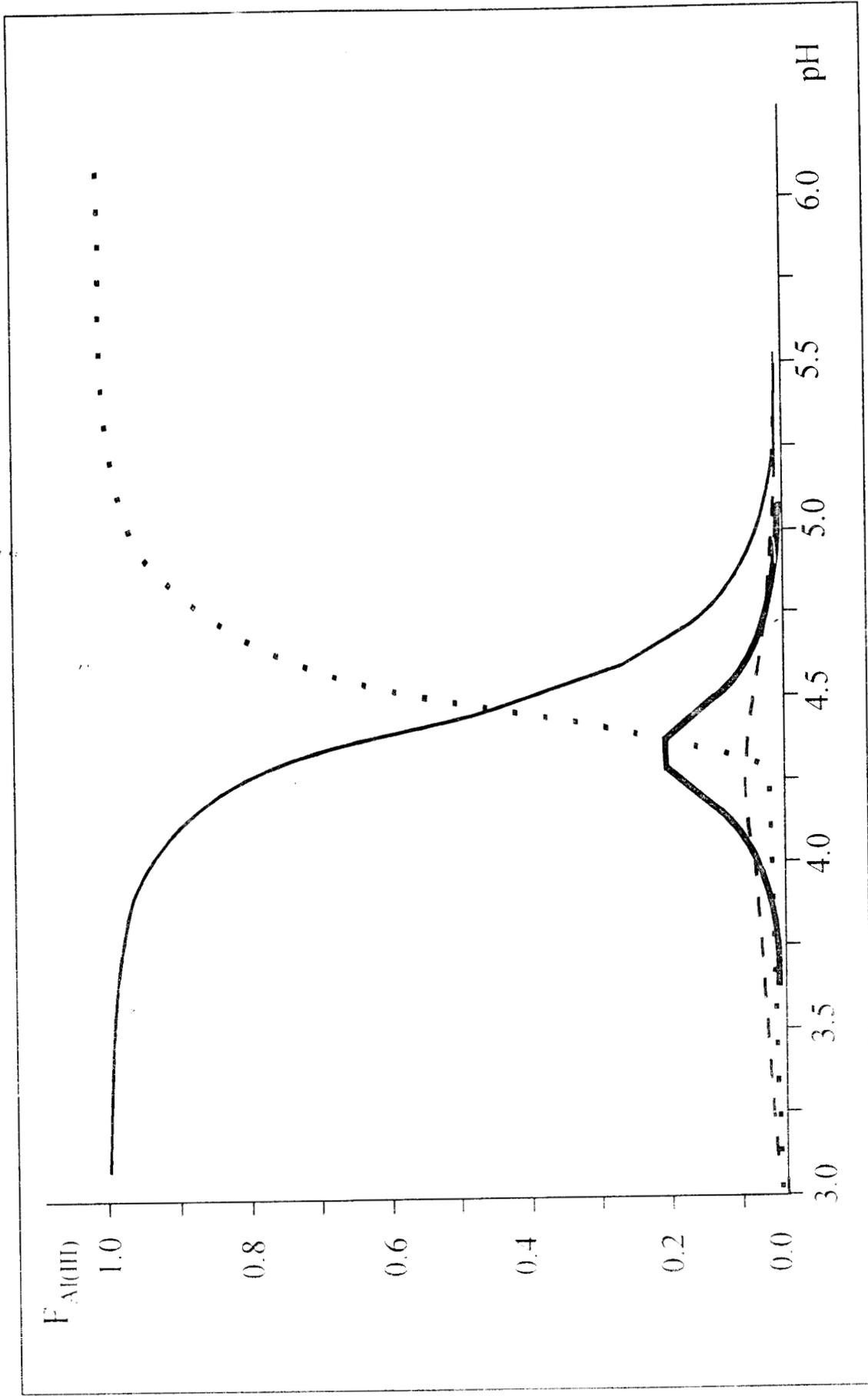


Figura A.2.1.3. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{Tot} = 11.880E-3M$; Al^{3+} , $Al(OH)_2^+$, $Al_3(OH)_4^{5+}$, $Al_3(OH)_7^{4+}$, $Al_3(OH)_3^{3+}$

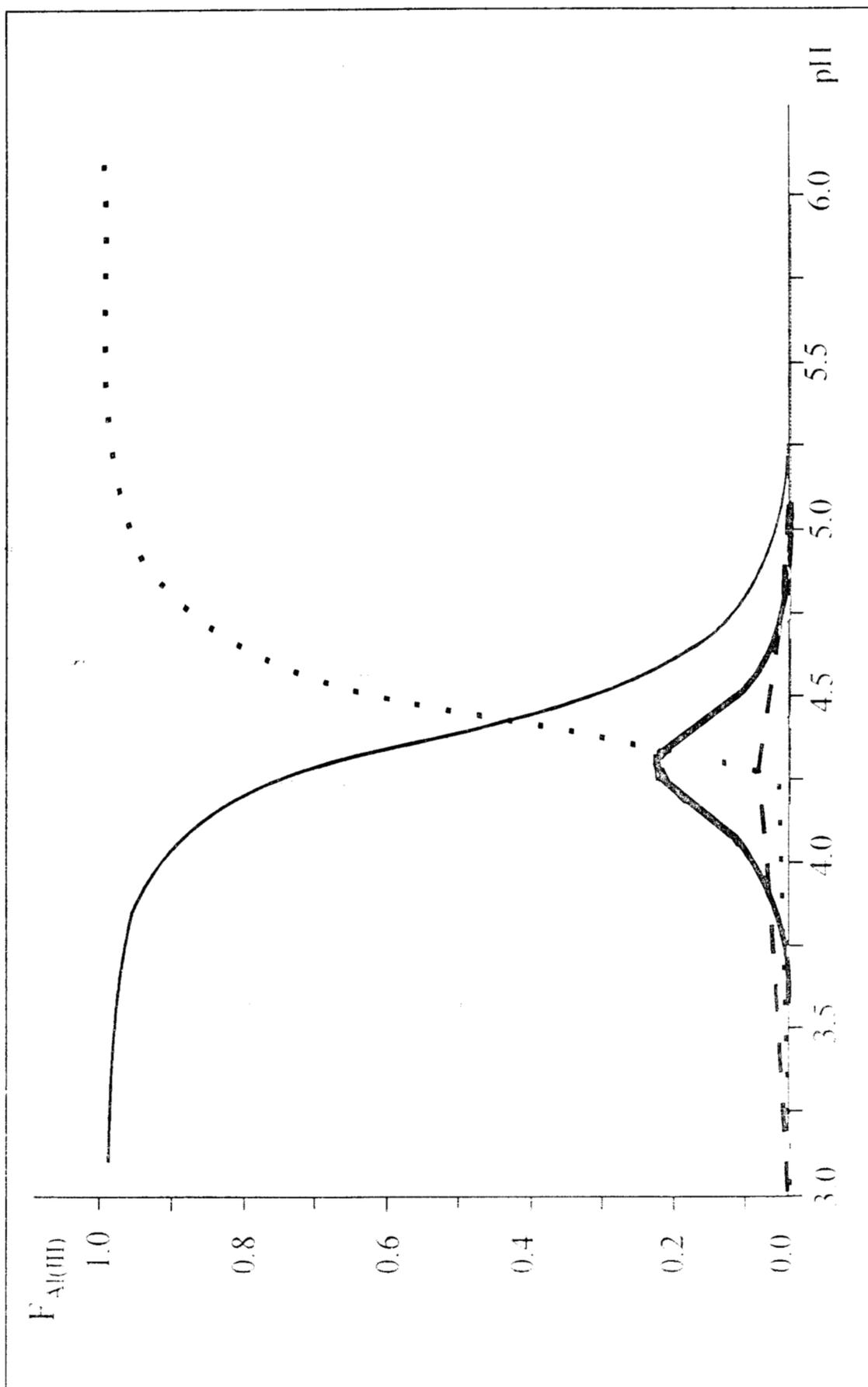


Figura A.2.1.4. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{tot} = 1.5.8.10E-3M$; — Al^{3+} , - - - - $Al(OH)_2^+$, — $Al(OH)_3$, - - - - $Al(OH)_4^-$, - - - - $Al(OH)_5^-$, - - - - $Al(OH)_6^-$

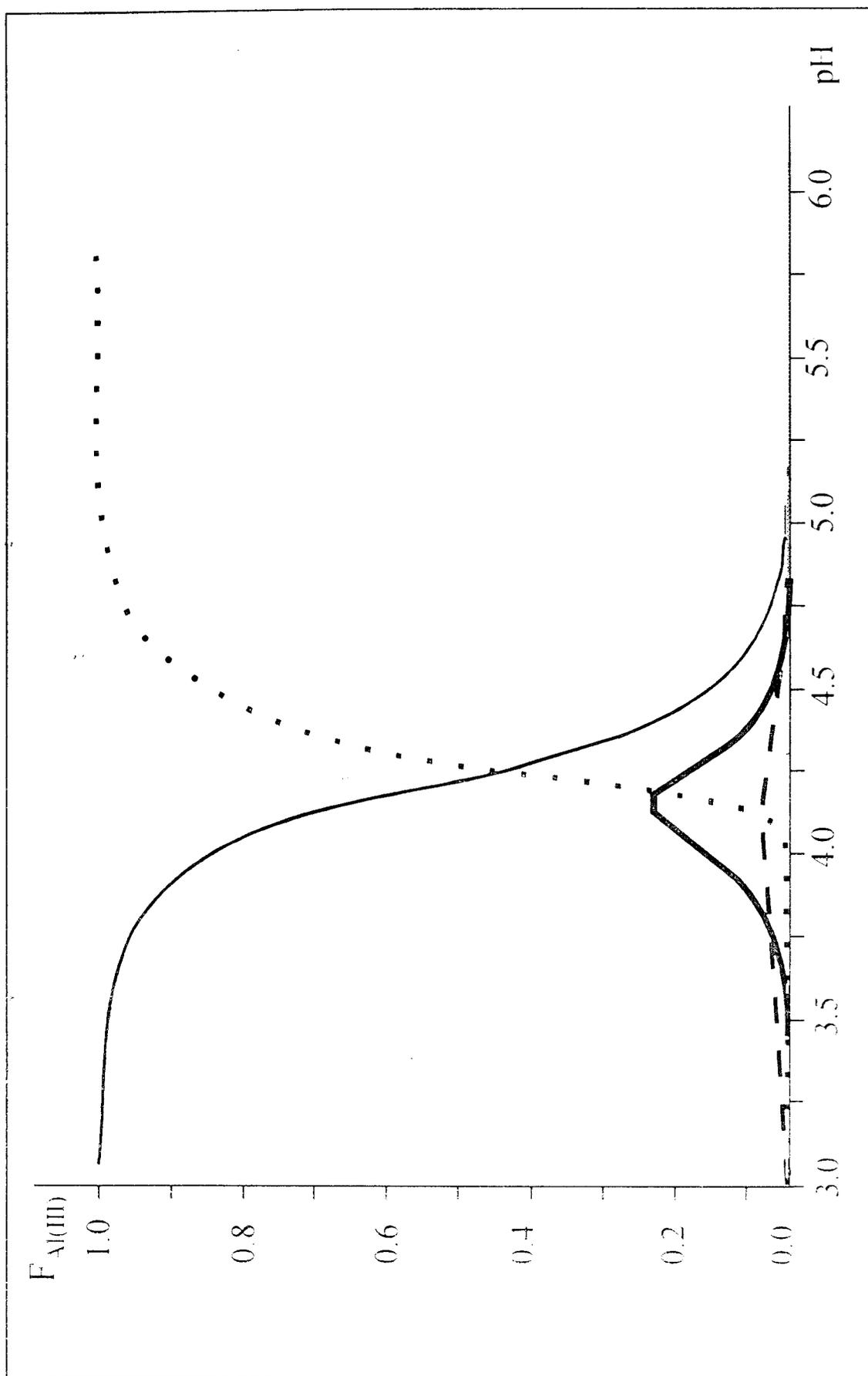


Figura A.2.1.5 Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{total} = 10^{-3} M$: Al^{3+} , $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$, $Al_3(OH)_4^{5+}$, $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$

**A.2.2. DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN
DE ESPECIES.PARA EL SISTEMA $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$**

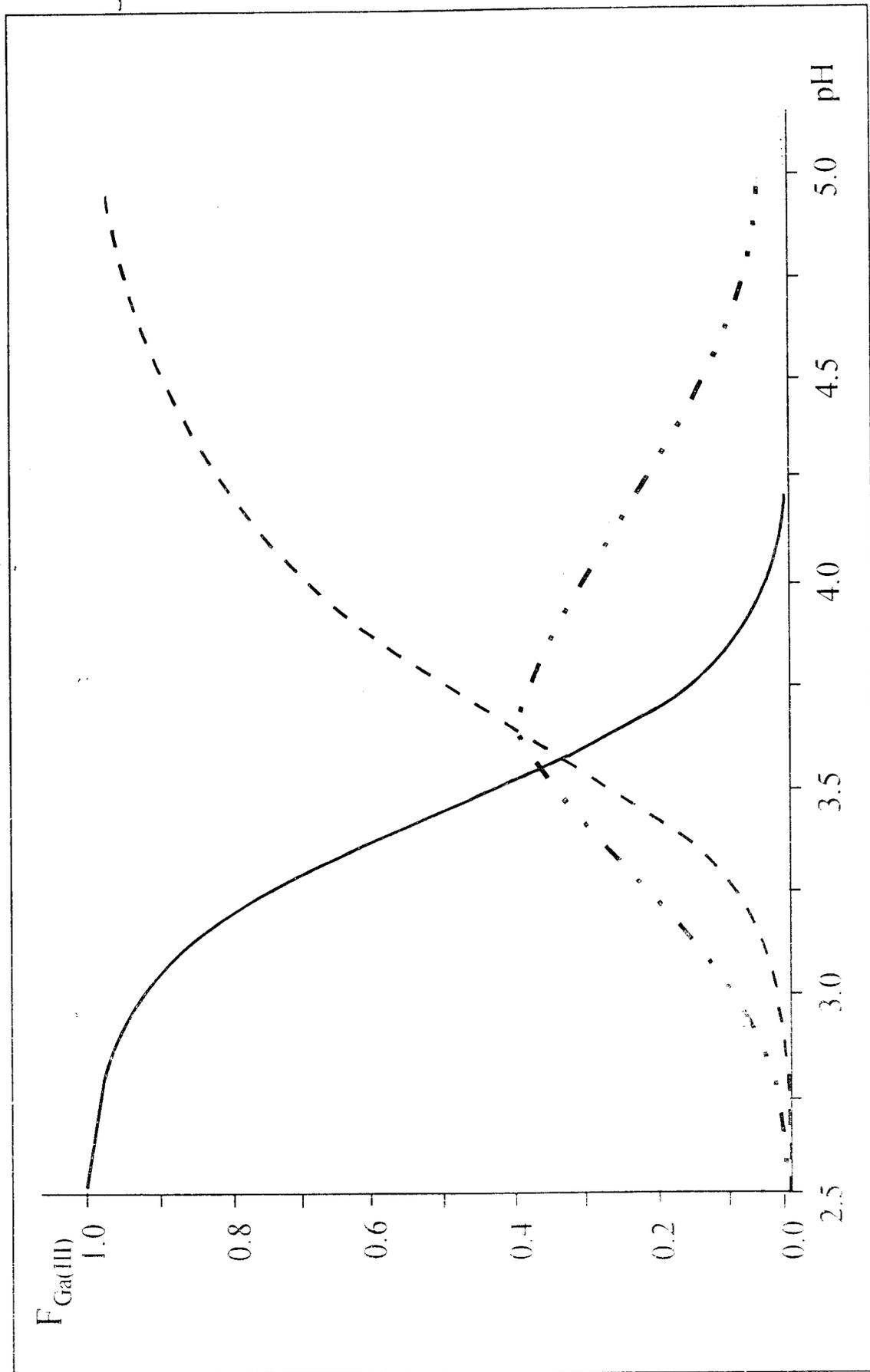


Figura A.2.2.1. Diagrama de Distribución para las especies de Ga(III) en solución; Ga^{3+} , Ga(OH)_2^+ , ----- Ga(OH)_3 .

**A.2.3. DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN $F_{\text{Al(III)}}=f(\text{pH})$
DE ESPECIES. PARA EL SISTEMA $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$**

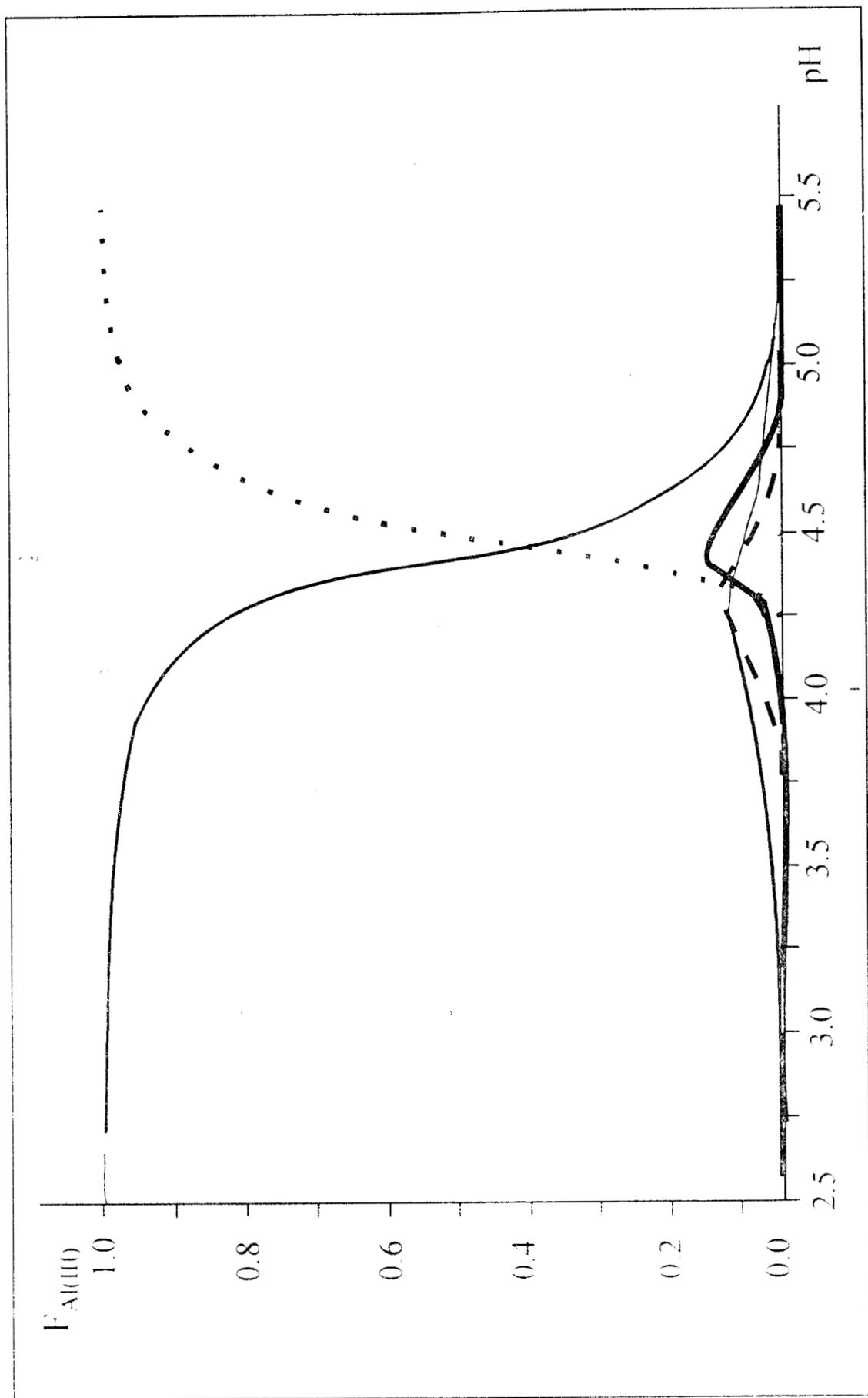


Figura A.2.3.1. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{Tot} = 3.960E-3M$ y $[Ga(III)]_{Tot} = 3.472E-4M$; — Al^{3+} , — $Al(OH)_2^+$, - - - $Al_3(OH)_4^{5+}$, - - - $Al_3(OH)_7^{7+}$, — $Al_2Ga(OH)_{28}^{11+}$.

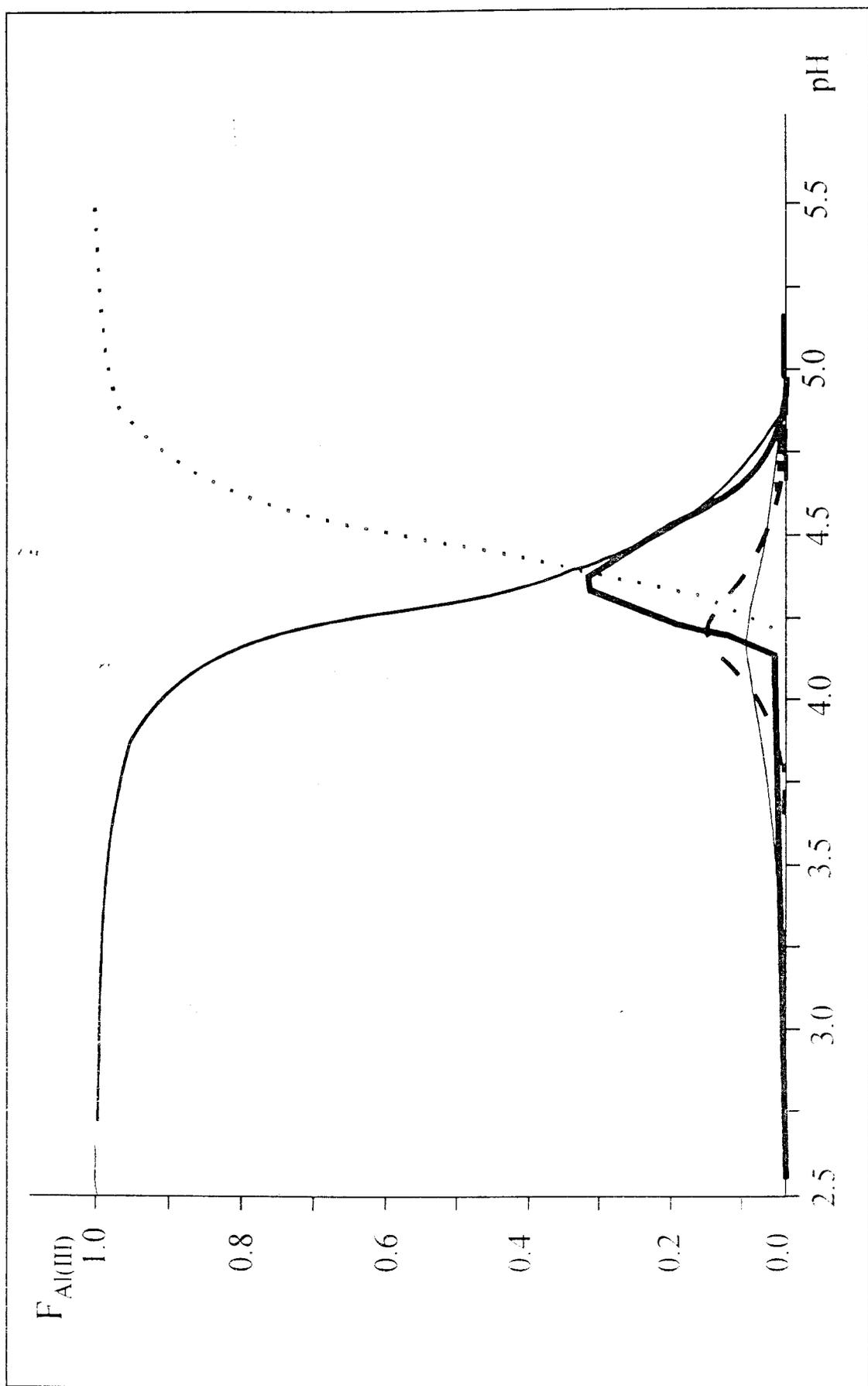


Figura A.2.3.2. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{Tot} = 7.920E-3M$ y $[Ga(III)]_{Tot} = 6.944E-4M$; — Al^{3+} , — $Al(OH)_2^+$, - - - $Al(OH)_3$, ···· $Al(OH)_3 \cdot 7H_2O$, — $Al_{12}Ga(OH)_{28}^{11+}$.

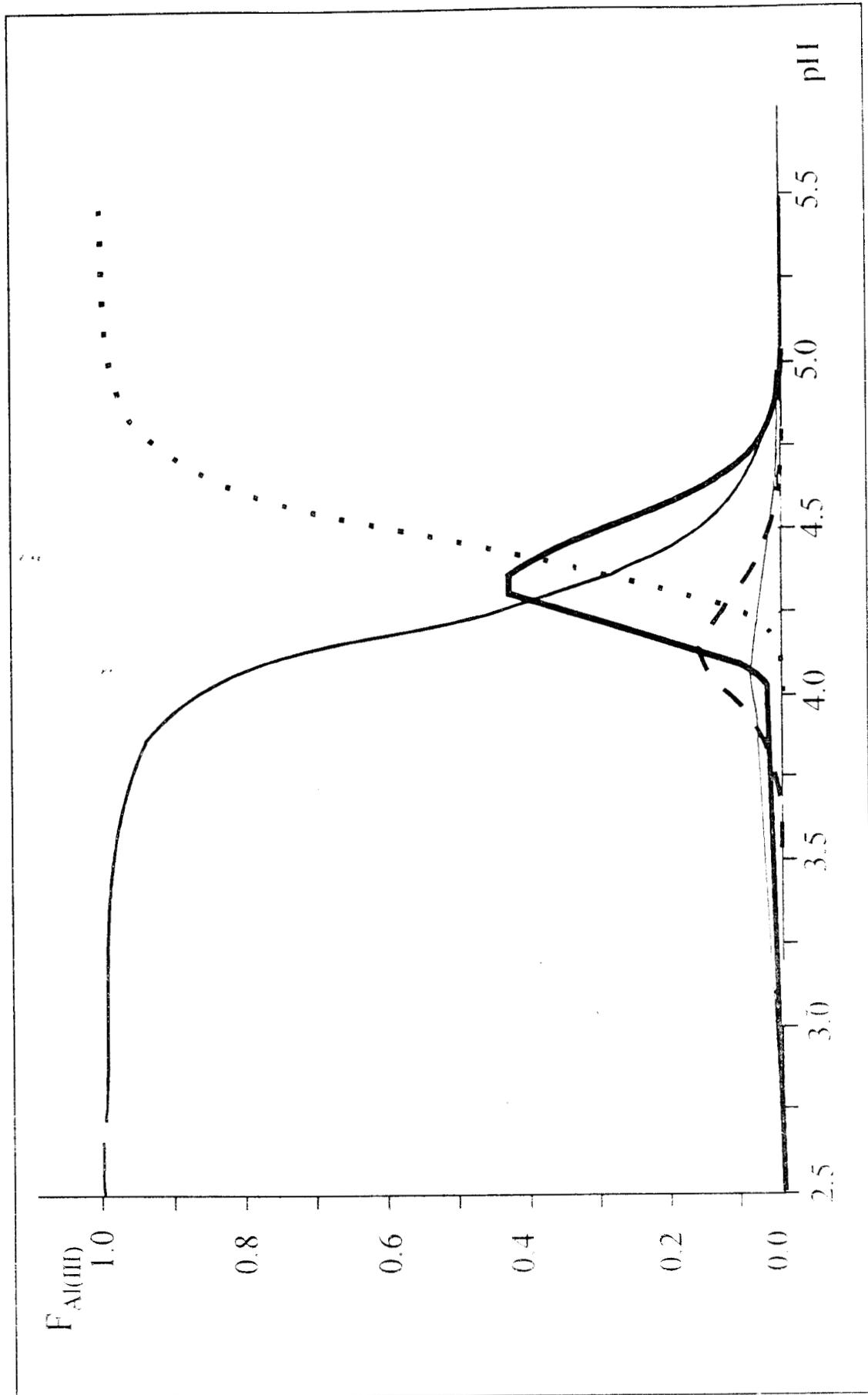


Figura A.2.3.3. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{tot} = 1.880E-3M$ y $[Ga(III)]_{tot} = 10.420E-4M$; — Al^{3+} , — $Al(OH)_2^+$, - - - $Al_5(OH)_4^{5+}$, $Al_3(OH)_3^{3+}$, — $Al_2Ga(OH)_{28}^{11+}$.

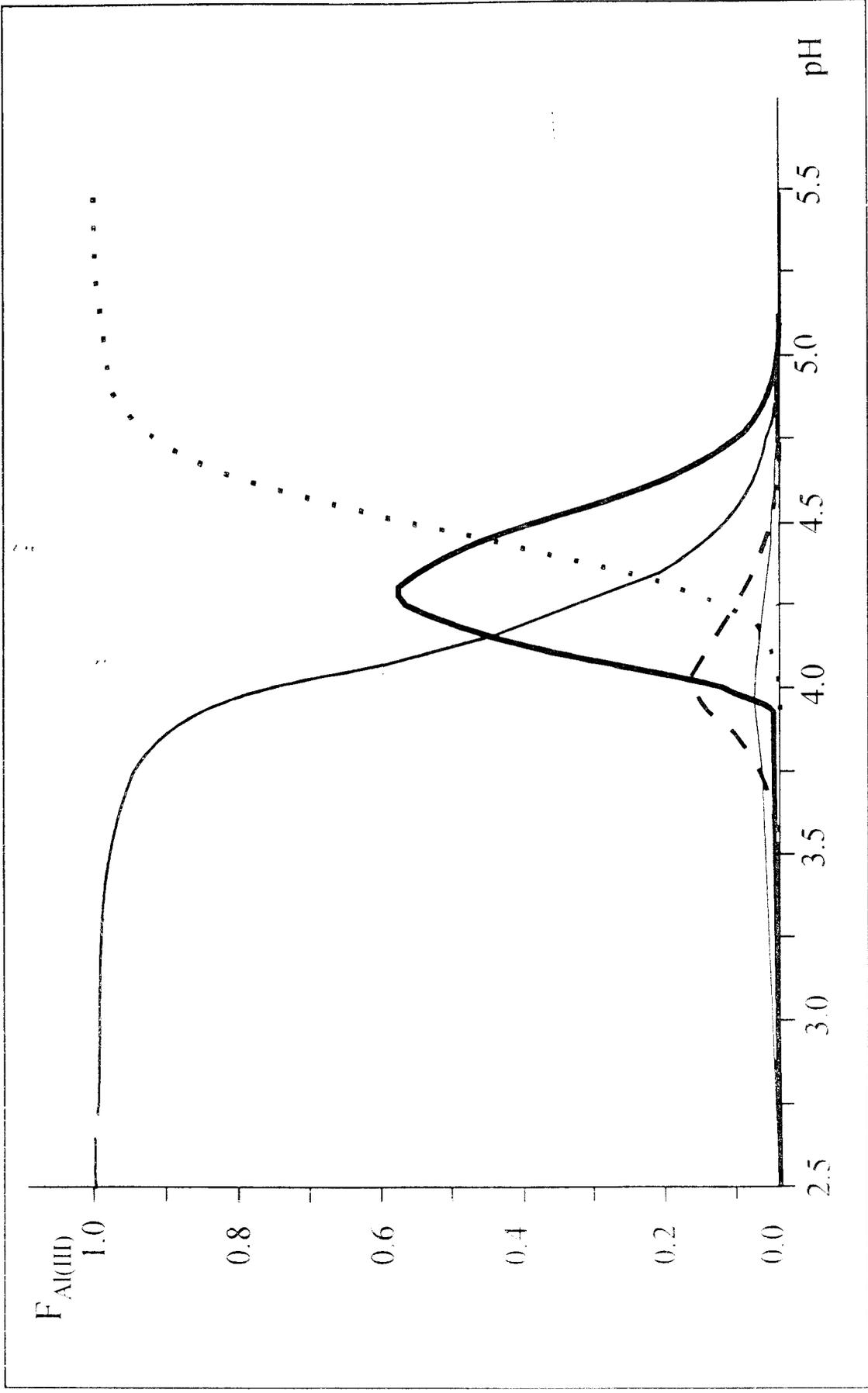


Figura A.2.3.5. Diagrama de Distribución para las especies de Al(III) en solución para un sistema con $[Al(III)]_{Tot} = 19.800E-3M$ y $[Ga(III)]_{Tot} = 117.360E-4M$; — Al^{3+} , — $Al(OH)_2^+$, ----- $Al_3(OH)_4^{5+}$, $Al_3(OH)_3^{7+}$, — $Al_2Ga(OH)_{28}^{11+}$.

**A.2.4. DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN $F_{\text{Ga(III)}}=f(\text{pH})$
DE ESPECIES.PARA EL SISTEMA $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$**

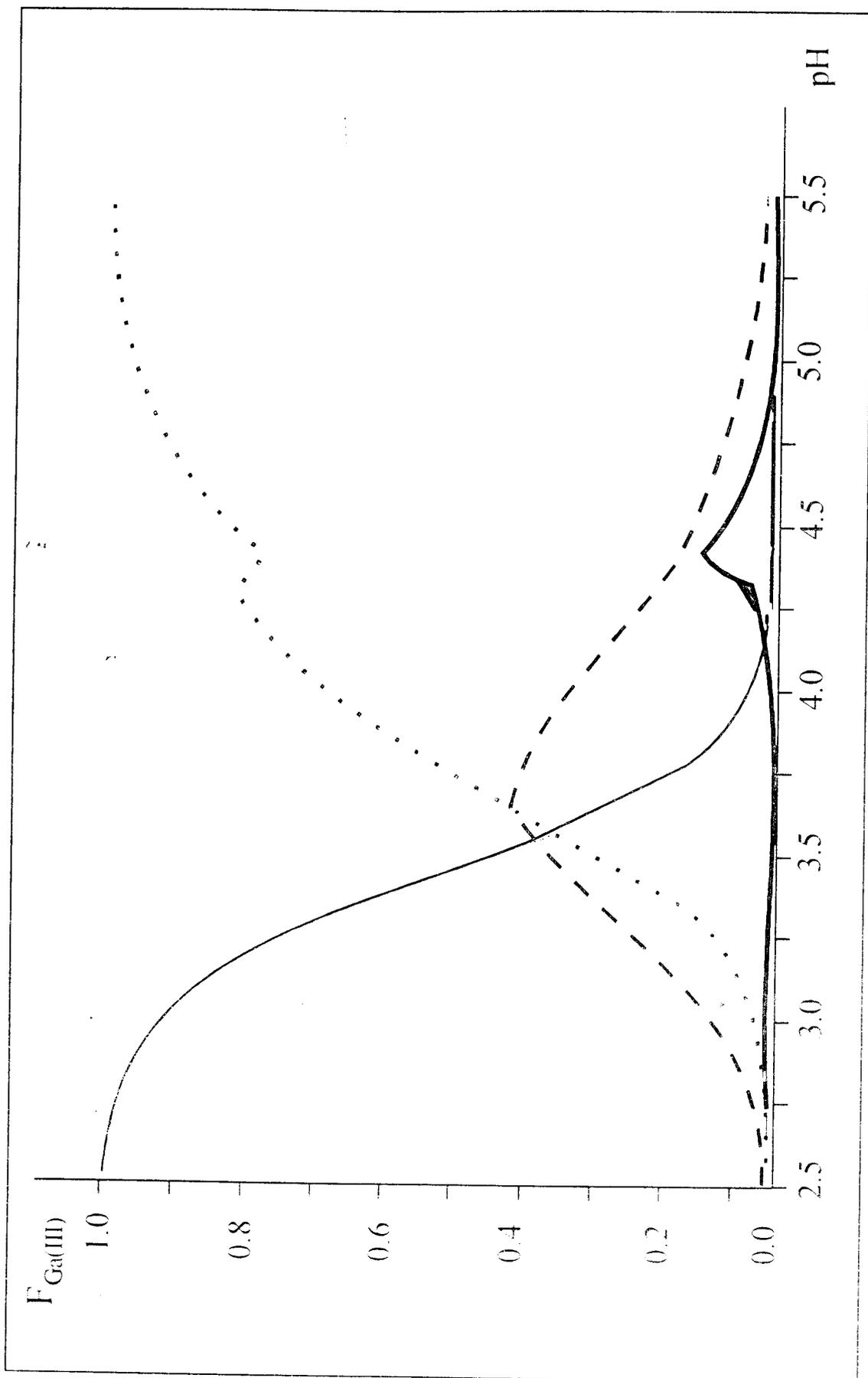


Figura A.2.4.1. Diagrama de Distribución para las especies de Ga(III) en solución para un sistema con $[\text{Al(III)}]_{\text{Tot}} = 3.960\text{E-}3\text{M}$ y $[\text{Ga(III)}]_{\text{Tot}} = 3.472\text{E-}4\text{M}$; — Ga^{3+} , - - - $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, — — — $\text{Al}_2\text{Ga}(\text{OH})_{28}^{11+}$

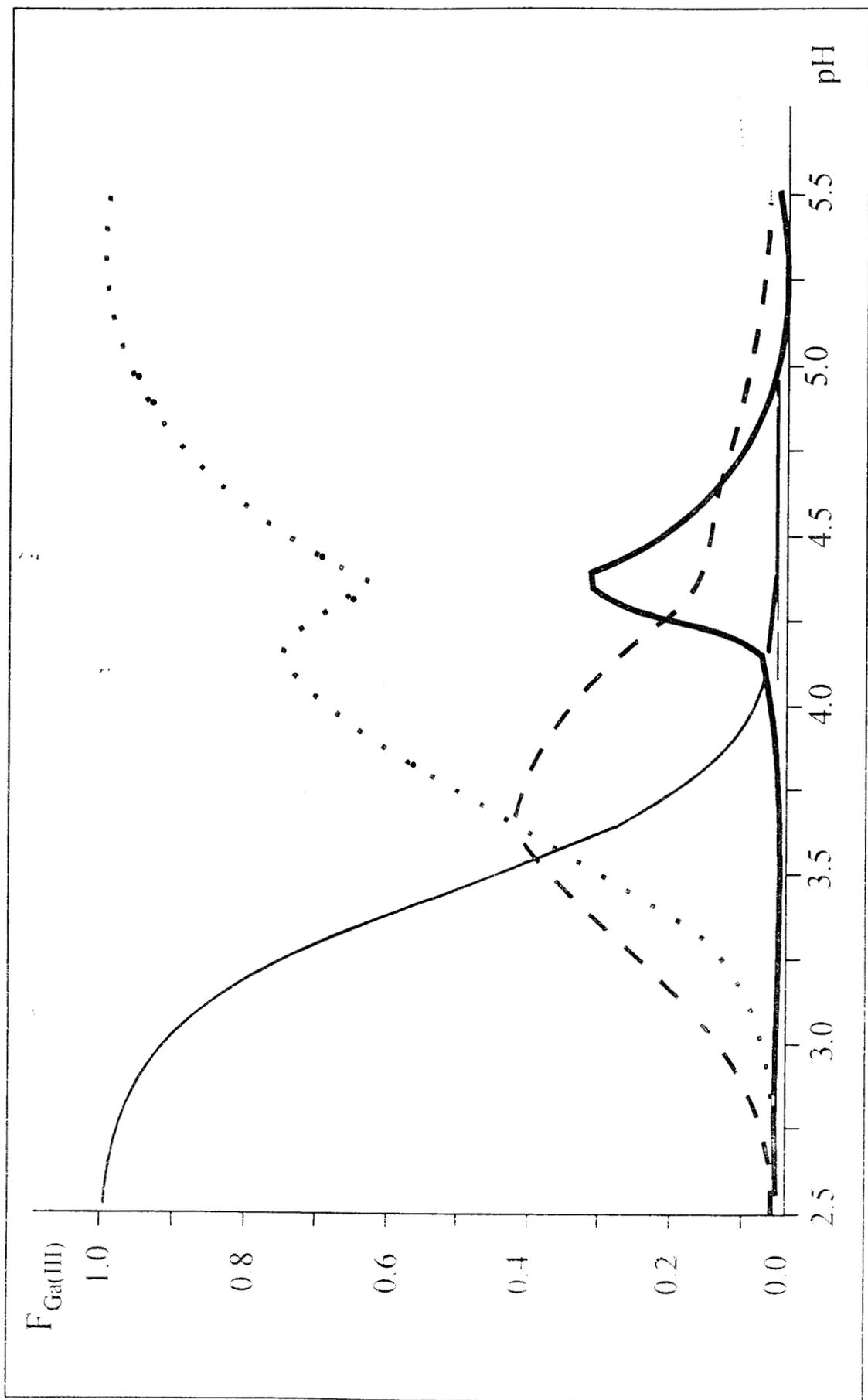


Figura A.2.4.2. Diagrama de Distribución para las especies de Ga(III) en solución para un sistema con $[\text{Al(III)}]_{\text{Tot}} = 7.920\text{E-}3\text{M}$ y $[\text{Ga(III)}]_{\text{Tot}} = 6.944\text{E-}4\text{M}$; — Ga^{3+} , - - - Ga(OH)_2^+ , ···· Ga(OH)_3 , — $\text{Al}_2\text{Ga(OH)}_{18}^{11+}$

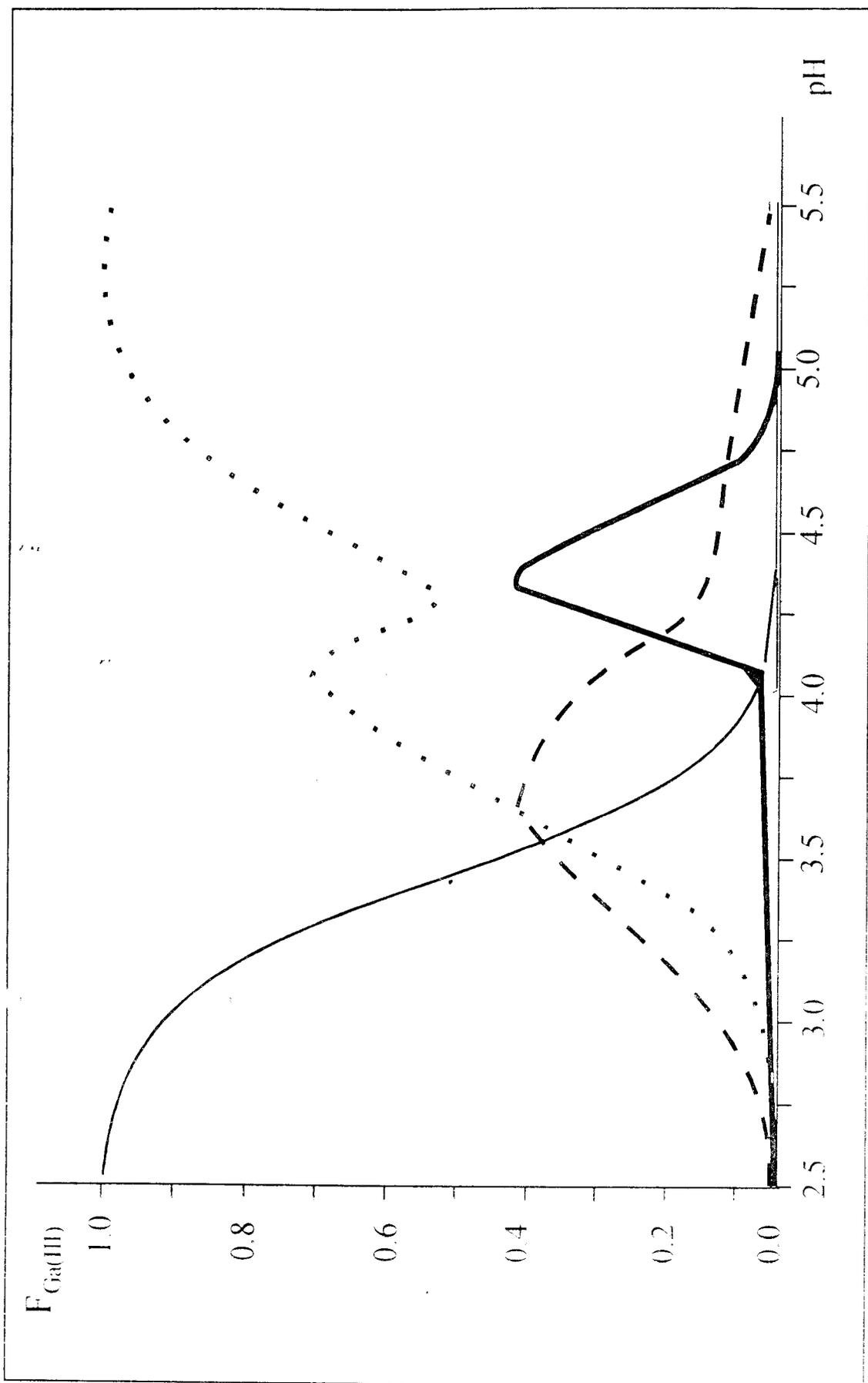


Figura A.2.4.3. Diagrama de Distribución para las especies de Ga(III) en solución para un sistema con $[\text{Al(III)}]_{\text{Tot}} = 11.880\text{E-}3\text{M}$ y $[\text{Ga(III)}]_{\text{Tot}} = 10.420\text{E-}4\text{M}$; — Ga^{3+} , - - - $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, — $\text{Al}_{12}\text{Ga}(\text{OH})_{28}^{11+}$

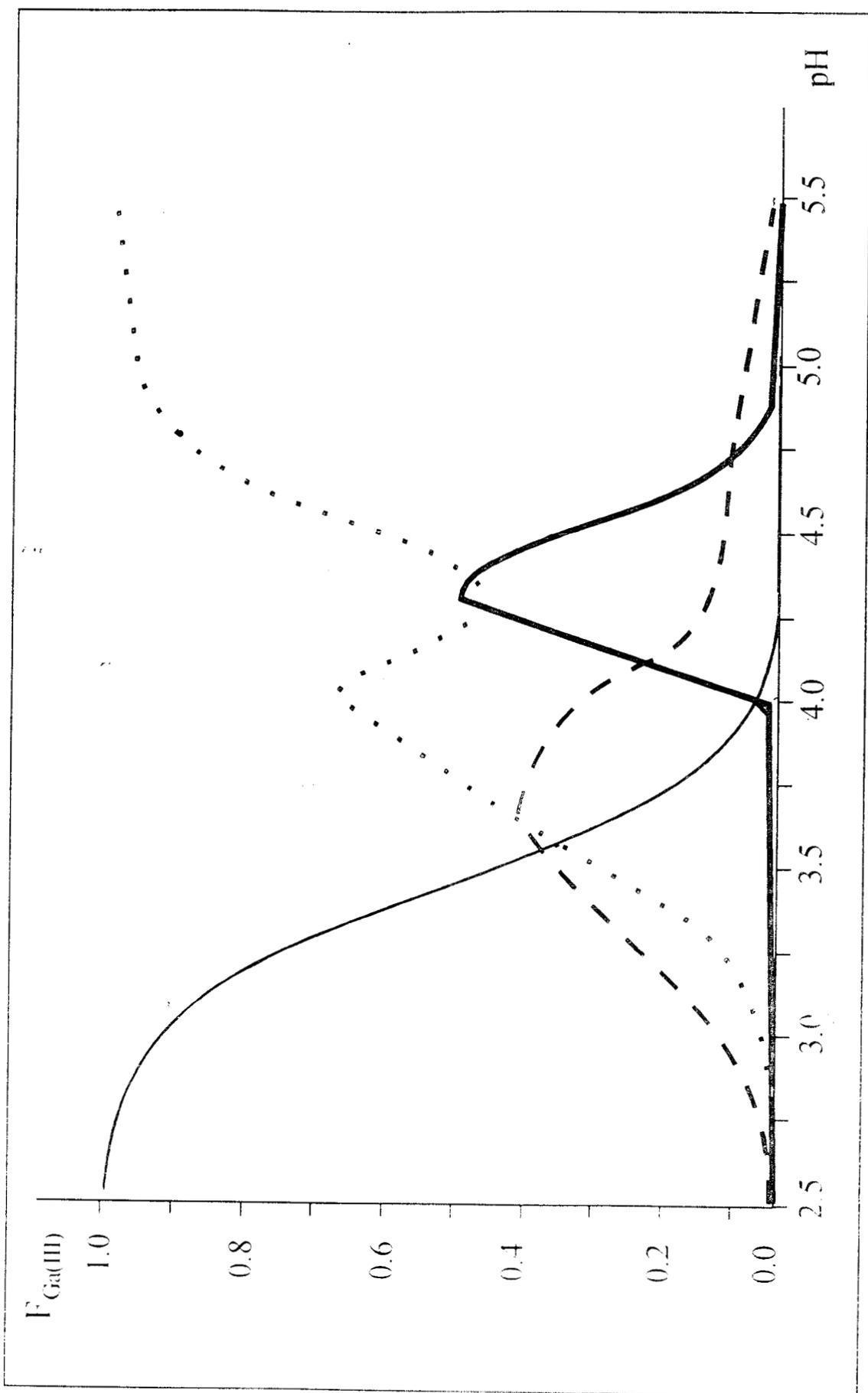


Figura A.2.4.4. Diagrama de Distribución para las especies de Ga(III) en solución para un sistema con $[\text{Al(III)}]_{\text{Tot}} = 15.840\text{E-}3\text{M}$ y $[\text{Ga(III)}]_{\text{Tot}} = 13.890\text{E-}4\text{M}$; — Ga^{3+} , - · - · - $\text{Al}_2\text{Ga}(\text{OH})_{28}^{11+}$, ····· $\text{Ga}(\text{OH})_3$.

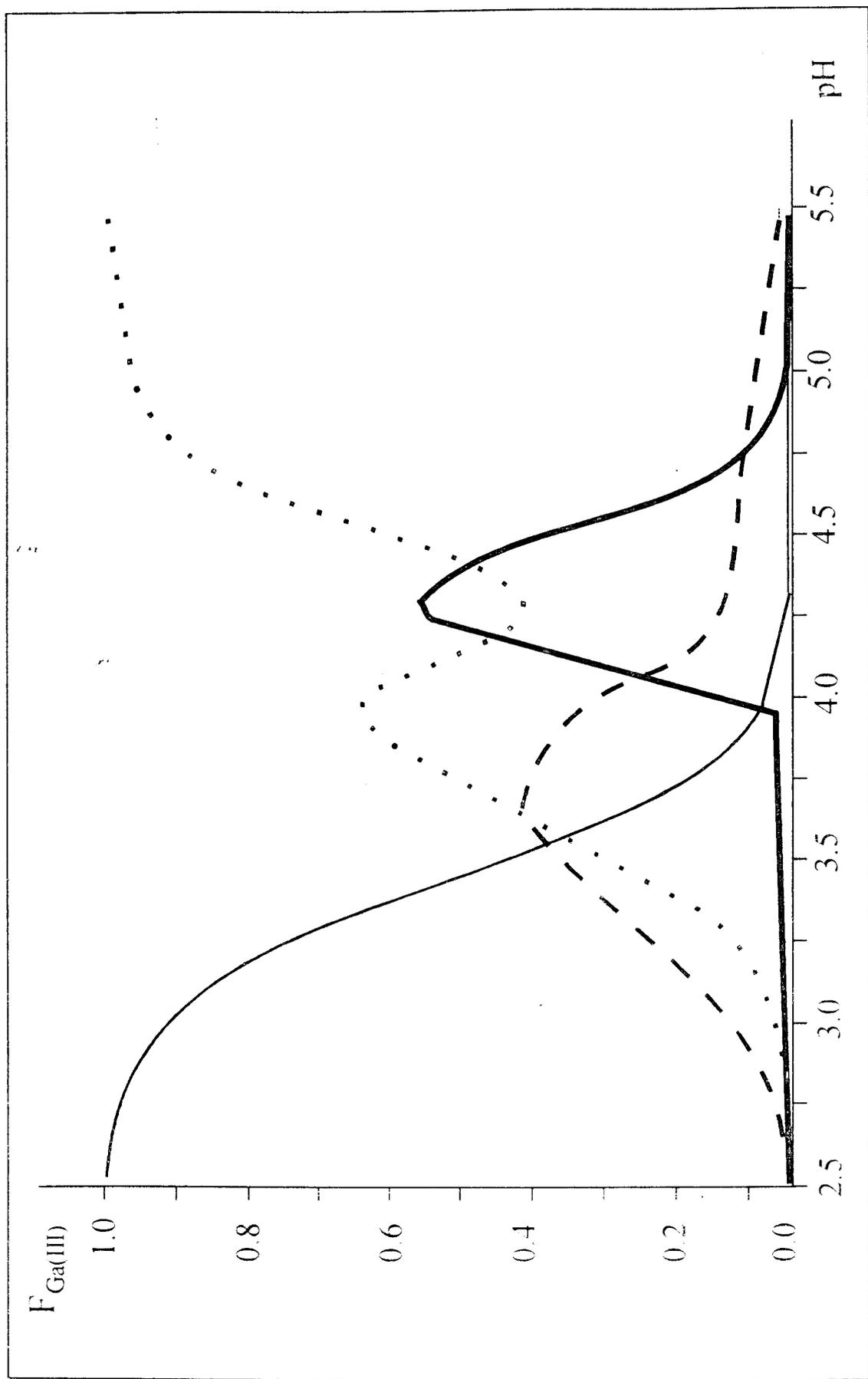


Figura A.2.4.5. Diagrama de Distribución para las especies de Ga(III) en solución para un sistema con $[\text{Al(III)}]_{\text{Tot}} = 19.800\text{E-}3\text{M}$ y $[\text{Ga(III)}]_{\text{Tot}} = 17.360\text{E-}4\text{M}$; — Ga^{3+} , - - - Ga(OH)_2^+ , Ga(OH)_3 , — $\text{Al}_2\text{Ga(OH)}_{28}^{11+}$

ANEXO 3 SUPERQUAD

A.3. Programa Computacional SUPERQUAD

A.3.1. Generalidades y Criterios de Aceptación de un Modelo.

SUPERQUAD es un programa computacional para el cálculo de las constantes de formación de especies en solución a partir de datos potenciométricos, empleando como algoritmo de refinamiento el método de Marquart. Para el tratamiento de los datos mediante este programa se deben de tomar en cuenta las siguientes consideraciones⁽²⁹⁾:

1. Para cada especie química $A_a B_b \dots$ en la solución en equilibrio hay una constante química (la constante de formación), la cual está expresada como un cociente de concentraciones:

$$\beta_{AB} = \frac{[A_a B_b \dots]}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (\text{Ec. A.3.1})$$

en donde A, B, ... son los componentes (*SUPERQUAD* acepta hasta cuatro reactivos), y $[A]$, $[B]$ son las concentraciones libres de los reactivos. Debido a que la definición

termodinámica de la constante de formación es en realidad un cociente de actividades (ecuación A.3.2), en el tratamiento mediante el programa se asume que el cociente de los coeficientes de actividad es constante (ecuación A.3.3).

$$\beta_{AB} = \frac{\lambda_{A_a B_b \dots} [A_a B_b \dots]}{\lambda_A^a [A]^a \lambda_B^b [B]^b \dots} \quad (\text{Ec. A.3.2})$$

$$\frac{\lambda_{A_a B_b \dots}}{\lambda_A^a \lambda_B^b \dots} = \text{constante} \quad (\text{Ec. A.3.3})$$

2. Cada electrodo presente exhibe un comportamiento pseudo-Nernstiano de acuerdo a la ecuación A.3.4, en la cual $[A]$ es la concentración del ion electroactivo, E es la medida de

$$E = E^\circ - S_L \log[A] \quad (\text{Ec. A.3.4})$$

potencial y E° es el valor del potencial estándar. El valor ideal de la pendiente, S_L es RT/nF , pero en el tratamiento se asume que es una constante para un electrodo dado.

3. Los errores sistemáticos deben ser minimizados mediante un cuidadoso desarrollo experimental. Las fuentes de errores sistemáticos incluyen la calibración del electrodo, el proceso de pesado de muestras y diluciones efectuadas, así como la estandarización de los reactivos, la variación de la temperatura y la calidad del agua. El programa considera que los errores sistemáticos están ausentes en los datos.

4. La variable independiente no está sujeta a error. Los errores en la variable dependiente se asume que presentan una distribución normal.

5. Se considera que existe un modelo para el sistema en equilibrio, el cual corresponde con las observaciones experimentales. El modelo está especificado por un conjunto de coeficientes a, b, c, \dots uno para cada una de las especies formadas. Dado que es un método por mínimos cuadrados, el refinamiento es desarrollado en términos de un modelo considerado. El análisis de una secuencia de modelos puede llevar al “mejor” modelo el cual no es significativamente diferente del modelo “verdadero”.

Quizás el principal problema es la elección del “mejor” modelo para un sistema químico dado. Una estrategia general para elegir el mejor modelo puede ser la siguiente: (i) asociar a los datos de las curvas de titulación un conjunto de constantes de formación; debe considerarse que están asociados a cada constante de formación los coeficientes estequiométricos a, b, \dots y una clave para el refinamiento la cual puede ser 1, 0 ó -1. Si el valor de la clave de refinamiento es 1 el valor de β será refinado; si es cero el valor de β se mantendrá constante durante el refinamiento y, si es -1 β será ignorada. (ii) Se prueban nuevos modelos en los que las claves de refinamiento se cambien; (iii) se elige el mejor modelo considerando los datos obtenidos de los refinamientos realizados.

El mejor modelo se toma como aquél en el que (a) la desviación estándar (que está relacionada con el error experimental de las mediciones) sea mínima, (b) aquél en el que no haya constantes de formación indefinidas, entendiéndose por esto aquellas constantes cuya desviación estándar es mayor del 33% de su valor, o constantes cuyo valor sea negativo, ya que esto último implicaría que las concentraciones de uno o más iones libres fueran negativas lo cual carece de significado físico.

A.3.2. Archivo de Entrada para el Programa SUPERQUAD.

A continuación se describe un archivo de entrada para el refinamiento de las constantes de formación de un sistema.

Número de Columna

1 2 3 4 5 10 15 20 25 30 35

Apartados:

1 < Titulo -----> columna 72

2 < MAXIT >< IPRIN >< NTRES >< MODO >

3 < Nombre de los Reactivos >

4 < Temperatura >

5 < Log beta ><a o Clave><b o Clave><c o Clave><d o Clave>< (Clave) >

6 Línea en Blanco

7 [1] [2]< Milimoles Totales >< Conc. en la Bureta >< LOCK1 >< LOCK2 >

8 Línea en Blanco

9 [3]< Volumen Inicial >< Error en el volumen >

10[4] [5] [6]<Potencial Estándar>< Error en el potencial >< LOCK3 >-

11 Línea en Blanco

12 < Volumen >< potencial o pH 1 >< potencial o pH 2 >

13 Línea en Blanco

14 Opciones: nueva curva de titulación o línea en blanco

15 Opciones: nuevo modelo o línea en blanco

16 Opciones: nuevo sistema o línea en blanco

A.3.3. Descripción de los apartados y de las abreviaturas empleadas.

Apartado 1: Se anota un nombre descriptivo

Apartado 2: MAXIT. Es el máximo número de ciclos de refinamiento (debe ser un entero positivo).

IPRIN Control de impresión:

- 1 Página de resultados solamente
- 2 Gráfica de Residuales
- 3 Gráficas de concentración
- 4 Refinamiento de monitor
- 5 Imprime curvas de titulación
- 6 Tabla de residuales de potencial
- 7 Tabla de concentraciones en moles/litro
- 8 Información extra de chi-cuadrada
- 9 Tabla de concentraciones totales y libres
- 10 Repite cada punto de la titulación

NTRES . Es el número total de reactivos en el sistema.

MODO. Elección del esquema de valor

- 0 Valores basados en datos experimentales (modo normal)
- 1 Valores unitarios para todos los puntos
- 2 Los valores son recalculados después del refinamiento, a partir de una curva teórica de valoración
- 3 Como en 2, pero comenzando con valores unitarios.

Apartado 3: Se anotan los nombres de cada reactivo químico.

Apartado 4: Temperatura de experimentación (en Centígrados)

Apartado 5: El logaritmo en base diez para la constante de formación.

Aquí se deben de anotar los coeficientes estequiométricos de las especies que forman a la especie analizada, seguidos de la Clave para el refinamiento de β esta puede tener los siguientes valores

- 1 Beta es ignorada en el refinamiento
- 0 Beta se considera constante en el refinamiento
- 1 Beta es refinada

Apartado 7: [1] Control de impresión para las gráficas de distribución de especies.

[2] Índice de los reactivos

El número total de milimoles corresponde a aquellas (del reactivo indicado) presentes inicialmente en el vaso de titulación.

La concentración de la bureta se indica en moles/litro para el reactivo indicado.

LOCK1: Clave para refinar las milimoles totales

LOCK2: Clave para refinar la concentración en la bureta.

Apartado 9: [3] Empleada sólo para datos coulombimétricos (generalmente es cero)

El volumen inicial se refiere a aquél del vaso de titulación (en mL)

El error en el volumen generalmente está con base en la precisión de la bureta (en mL)

Apartado 10: [4] Se refiere al tipo de electrodo:

a) 0 Si determina mV

b) 1 Si determina unidades de pH

[5] Indica el número de electrones transferidos en el electrodo.

[6] Indica el reactivo (del apartado 3) para el cual el electrodo da respuesta.

Se coloca el potencial estándar del electrodo empleado (en mV), si el electrodo lee unidades de pH el valor puede ser cero.

Además se debe incluir el error en el potencial (ya sea en mV o en unidades de pH). Este error está asociado a la precisión instrumental.

LOCK 3. Clave para refinar el potencial estándar del electrodo

Apartado 12: Se anota en primer lugar el volumen de titulante (en mL) , seguido de la lectura del primer electrodo (en mV o pH), y en caso de que exista le seguirá la lectura del segundo electrodo (en mV o en pH), en caso de que no exista un segundo electrodo puede ignorarse esta última columna.

Apartado 14: En caso de existir otras curvas de valoración se repiten los apartados del 7 al 13, separando cada curva de valoración con una línea en blanco

Apartado 15: Empleado para nuevos modelos, separando cada uno con una línea en blanco.

Apartado 16 Cuando se va a analizar un nuevo sistema se repiten del apartado 1 al 15

Es importante mencionar que al programa solamente se le pueden alimentar cincuenta curvas de valoración, y únicamente un total de 600 puntos de titulación.

ANEXO 4

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A.4.1. Antecedentes

La proposición de que los núcleos atómicos poseen momentos magnéticos se debe a Linus Pauling en 1920. En 1946 Purcell y Bloch reportaron independientemente que la resonancia magnética nuclear del protón podía observarse en la parafina y el agua, esto les valió el premio Nobel de química en 1952. A partir de los años cincuentas se comenzaron a utilizar los primeros equipos de alta resolución, de tan sólo 40MHz, empezándose con estos instrumentos el esplendor de la química orgánica. Por la misma época se comenzaron a observar los núcleos inorgánicos más fáciles como el ^{19}F , ^{10}B , ^{11}B y ^{31}P sin embargo eran necesarias grandes cantidades de muestra lo cual restringía su determinación³².

A principios de 1970 con el advenimiento de las técnicas de pulso con transformada de Fourier, que permite obtener espectros en tiempos muy cortos y además acumularlos, se mejoró la sensibilidad y se comenzaron a estudiar isótopos que se encontraban en baja concentración o que eran difíciles de observar. A partir de ese momento con esta técnica

empieza una nueva etapa para la RMN. actualmente con los superconductores se obtienen campos magnéticos mas potentes con lo cual se mejora la sensibilidad ⁽³²⁾.

A.4.2. Propiedades Nucleares y la Condición de Resonancia.

Los núcleos que poseen un momento angular de espín I tienen asociado un campo magnético y se comportan como dipolos magnéticos, el cual tiende a alinearse con un campo magnético aplicado y a interactuar con dipolos vecinos. El momento magnético μ que determina la energía potencial E del dipolo magnético nuclear en un campo magnético de fuerza B_0 esta definido por la ecuación A.4.1 ^(32,33).

$$E = -\mu B_0 \quad (\text{Ec. A.4.1})$$

En presencia de un campo magnético los núcleos se alinean en varias orientaciones permitidas, dadas por los componentes observables de $I M_I \hbar$, siendo M_I el número cuántico magnético (M_I) que puede tomar los valores de $I, (I-1), \dots, (-I+1), -I$, que corresponden a los diferentes niveles de energía Zeeman. Generalmente el magnetismo de un núcleo se describe en términos de su relación magnetogírica (γ), que es una constante de proporcionalidad que describe el magnetismo de cada núcleo y relaciona el momento magnetico angular con el momento angular de espín (ecuación A.4.2) ^(33,34).

$$\gamma = \mu / I \quad (\text{Ec. A.4.2})$$

Si consideramos las ecuaciones A.4.1 y A.4.2, así como la cuantización de I en sus componentes observables $M_I \hbar$ en la dirección de un campo magnetico B_0 se obtiene:

$$E = -\gamma \hbar M_I B_0 \quad (\text{Ec. A.4.3})$$

En la RMN se inducen transiciones del espín nuclear entre los niveles de energía de M_I mediante el empleo de radiación electromagnética del orden de 50-500MHz, debido a que la regla de selección es $\Delta M_I = \pm 1$ se tiene que para un núcleo la diferencia de energía (ΔE) es la misma entre las diferentes transiciones obteniéndose la ecuación A.4.4 que es la

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \nu_0 \quad (\text{Ec. A.4.4})$$

condición de resonancia para que haya absorción de energía, en donde ν_0 se conoce como la frecuencia de Larmor^(32,33).

La absorción de radiación electromagnética puede ocurrir gracias a que existe una diferencia en la población de los niveles de energía más bajos con respecto a los altos en un equilibrio térmico. La ley de Boltzmann da la relación de poblaciones entre los estados de energía (ecuación A.4.5)

$$n_2/n_1 = \exp(\hbar \nu_0/kT) = \exp(\gamma \hbar B_0 /kT) \quad (\text{Ec. A.4.5})$$

Cuando las poblaciones se igualan no hay emisión espontánea de la radiación, el sistema se satura, la forma como se disipa la energía es a través de los campos magnéticos locales que fluctúan a la frecuencia de Larmor que inducen transferencia no radiativa entre niveles de energía magnética nuclear, esto se conoce como el fenómeno de relajamiento^(32,33).

Para evitar la baja sensibilidad, las señales de RMN se acumulan mediante una serie de experimentos repetidos, debido a que la relación señal-ruido se incrementa solamente como $(n)^{1/2}$ donde n es el número de experimentos. un factor χ en la receptividad corresponde a un factor χ^2 en el tiempo de acumulación. de particular importancia es la

velocidad de restablecimiento de la distribución de Boltzmann (equilibrio térmico) ya que la velocidad de repetición depende de ello ^(32,33).

A.4.3. Principales Parámetros de RMN.

Los principales parámetros de RMN, la protección magnética nuclear, el acoplamiento espín-espín (J) y el acoplamiento dipolar directo (D), son cantidades tensoriales, ya que el ambiente en el cual el núcleo se encuentra no es generalmente simétricamente esférico. Todos ellos son tensores debido a que son propiedades originadas de la interacción del vector de espín nuclear I con algún otro vector, es decir con B_0 (protección), con I vía un cuadrupolo eléctrico nuclear (acoplamiento cuadrupolar), o con otro espín nuclear I' (acoplamiento D ó J). Si todos estos acoplamientos fueran evidentes en el espectro de RMN sería algo realmente complicado. Sin embargo, en mediciones en fases líquido o gas estos se simplifican enormemente debido al movimiento desordenado de la molécula, con rápidas rotaciones interrumpidas por frecuentes colisiones, lo cual lleva a la muestra a todas las posibles orientaciones con igual probabilidad ⁽³³⁾.

A.4.3.1. Desplazamiento Químico y el Tensor de Protección.

Gran parte de la información en los espectros de RMN surge del desplazamiento químico debido a los campos magnéticos locales generados en el núcleo por la circulación de los electrones circundantes inducidos por el campo aplicado. Si los campos magnéticos resultantes se oponen al campo aplicado (B_0) el efecto es la protección o apantallamiento

del núcleo. El núcleo entonces experimenta un campo efectivo descrito por la ecuación A.4.6. en la cual σ es la protección magnética nuclear y se expresa en unidades de 10^{-6} , o

$$B_{efec} = B_0(1 - \sigma) \quad (\text{Ec. A.4.6})$$

partes por millón (ppm). Los elementos del tensor σ reflejan la simetría del ambiente electrónico del núcleo, dependiendo del tipo de enlace, sin embargo esta no es una referencia práctica. Es más usual establecer el desplazamiento químico (δ) el cual es comúnmente medido en relación a una sustancia estándar, estando definido por:

$$\delta/\text{ppm} \equiv 10^6 (v_m - v_{ref})/v_{ref} \quad (\text{Ec. A.4.7.})$$

el cual puede ser relacionado con la diferencia de protección en el límite $\sigma \ll 1$, de manera que $\delta \approx \sigma_{ref} - v_m$, en donde el subíndice m se refiere a la muestra y ref a la referencia⁽³³⁾.

A.4.3.2. Acoplamiento Dipolar (D).

La presencia de núcleos magnéticos vecinos altera el campo local y por ende la energía del núcleo. La interacción dipolar directa entre dos momentos magnéticos μ_1 y μ_2 separados por un vector r es:

$$E_D = (\mu_1 \cdot \mu_2)/r^3 - 3(\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r)/r^5 \quad (\text{Ec. A.4.8})$$

y para dipolos nuclear magnéticos se tiene:

$$E_D = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 [(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2)/r^3 - 3(\mathbf{I}_1 \cdot r)(\mathbf{I}_2 \cdot r)/r^5] \quad (\text{Ec. A.4.9})$$

que puede ser escrita en forma abreviada como:

$$E_D = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 \mathbf{I}_1 D \mathbf{I}_2 \quad (\text{Ec. A.4.10})$$

en donde D es el tensor de acoplamiento dipolar directo. Se puede observar que D solamente depende de las coordenadas relativas de posición del núcleo 1 y 2.

El efecto de la interacción dipolar en los espectros de RMN depende del ángulo θ que formen el vector internuclear con el campo magnético B_0 . De la interacción $\mathbf{I}_1 D \mathbf{I}_2$ resultan seis clases diferentes de términos, de los cuales solamente dos contribuyen en primer orden, los cuales tienen el factor $(3\cos^2\theta - 1)/r^3$. La dependencia de r^{-3} significa que el acoplamiento dipolar es fuerte en distancias cortas y disminuye rápidamente con la distancia ⁽³³⁾.

En fase líquida el promedio isotrópico de $(3\cos^2\theta - 1)$ sobre todas las orientaciones es cero, así que las interacciones dipolares no contribuyen a la posición en los espectros de RMN en fase líquida. En sólidos o en líquidos cristalinos en los cuales las posiciones nucleares se mantienen relativamente al campo aplicado, la interacción directa de los dipolos magnéticos puede ser observada en los espectros de RMN ⁽³³⁾.

A.4.3.3. Acoplamiento Indirecto Espín-Espín (J).

Un acoplamiento entre dos núcleos cuyo promedio no es cero en líquidos es el acoplamiento indirecto espín-espín o acoplamiento J , en efecto la interacción total (dipolar) entre momentos nucleares magnéticos es $\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 \mathbf{I}_1 (J+D) \mathbf{I}_2$. Para las moléculas orientadas los

componentes de $(J+D)$ son evidentes en el espectro. En fases isotrópicas solamente J es observado, debido a que la interacción es mediante los electrones en los enlaces entre los núcleos. Básicamente existen tres mecanismos principales para el acoplamiento indirecto J , todos ellos mediados por los electrones de valencia. El más importante de ellos (J_{AB}^{Fc}) involucra la interacción (contacto de Fermi) de un electrón s con el núcleo (con el cual los electrones p, d, \dots no tienen contacto). Otro mecanismo de acoplamiento espín-espín involucra la interacción mediada por los electrones p, d, \dots . El término orbital J_{AB}^o surge de las perturbaciones de los campos magnéticos debidas al movimiento orbital de los electrones por el núcleo A, esta perturbación es experimentada por el núcleo B, y viceversa. El término espín-dipolar J_{AB}^{sd} surge de la directa interacción del dipolo magnético del núcleo A, con el dipolo magnético del electrón orbital, el cual interactúa con el núcleo B. La constante de acoplamiento observada es la suma de J^{Fc} (el cual generalmente domina) y de J^o y J^{sd} . Estos componentes solamente pueden ser evaluados por cálculos teóricos y muestran la importancia de los electrones de enlace, así como de los electrones de enlace σ y π ⁽³³⁾.

A.4.3.4. Cuadrupolo Eléctrico.

Todos los núcleos con $I > \frac{1}{2}$ tienen una distribución elipsoidal de la carga y un momento eléctrico cuadrupolar. La energía electrostática es minimizada por el apropiado alineamiento de un cuadrupolo en un gradiente de campo. En una molécula, hay un gradiente de campo eléctrico (gce) debido a la asimetría en la distribución de la carga local debida a los electrones y a otros núcleos. La energía de un cuadrupolo nuclear es cuantizada de acuerdo a su orientación en el gradiente de campo eléctrico siempre en ausencia de un campo magnético externo. Las transiciones son inducidas por una radiofrecuencia, en lo que

es conocido como resonancia cuadrupolar nuclear, esto lleva generalmente a la obtención de bandas de absorción ensanchadas ^(33,34).

A.4.4. Aluminio.

El elemento aluminio-27 está casi en un 100% de abundancia, y su núcleo presenta una buena receptividad, aunque su momento cuadrupolar implica que sus resonancias son relativamente ensanchadas. El menor ancho de línea observado para ²⁷Al es de 2.0 Hz y el mayor registrado, en solución, es de 60kHz. El intervalo de desplazamiento químico observado puede dividirse en tres regiones: (a) compuestos de alquilaluminio en 150ppm y más para el campo de la referencia Al³⁺ (Al(H₂O)₆³⁺); (b) aluminio tetraédricamente coordinado con δ entre 140 y 40ppm; (c) aluminio octaédricamente coordinado entre 40 y 46ppm. Aunque es prudente mencionar que hay algunas excepciones a esta generalización como AlH₄⁻ cuya resonancia se presenta a -26.7ppm ⁽³³⁾.

El ancho de las bandas es función de la temperatura, de la concentración y en soluciones acuosas del pH. La resonancia relativamente delgada del Al(H₂O)₆³⁺ es visible en todas las soluciones acuosas de las sales de aluminio. además de ser muy accesible. lo que permite que sea usada como referencia para la RMN de ²⁷Al ⁽³³⁾.

A.4.5. Galio.

El galio tiene dos isótopos magnéticamente activos ⁶⁹Ga y ⁷¹Ga. El menos abundante es el ⁷¹Ga. sin embargo es el preferido para RMN debido a su elevada receptividad y a que la relación señal-ruido esperada para este núcleo es alrededor de cuatro veces mayor que para

^{69}Ga . Se observan bandas anchas lo cual hace que la resolución de resonancias individuales sea difícil, se piensa que esto es debido a la dispersión de los núcleos de galio lo cual incrementa el desplazamiento químico ⁽³³⁾.

La RMN de ^{71}Ga se ha empleado en estudios de varios ligandos para conocer los complejos que se forman con el catión, desafortunadamente las resonancias de los complejos son demasiado anchas ⁽³³⁾.