

Tesis de Posgrado

Estudios de complejos halogenados de manganeso con piridina

Marin Miñones, Máximo Alejandro

1964

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Marin Miñones, Máximo Alejandro. (1964). Estudios de complejos halogenados de manganeso con piridina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1224_MarinMinones.pdf

Cita tipo Chicago:

Marin Miñones, Máximo Alejandro. "Estudios de complejos halogenados de manganeso con piridina". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1964. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1224_MarinMinones.pdf

12-14

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE COMPLEJOS HATOGENADOS DE MANGANESO CON PIRIDINA

Autor: M. Ferrer, Investigador del CONICET BUENOS AIRES

Resumen del trabajo

BUENOS AIRES

1964

R. de Terris

R E S U M E N .

El manganeso, en su estado de oxidación + 2 , presenta una configuración electrónica en d^5 , lo que provoca un comportamiento singular como centro de coordinación de iones o moléculas complejas.

Cualquiera sea la forma estereoquímica adoptada, en su estado de alto spin, con los cinco electrones del metal no apareados, el complejo resultante carece de energía de estabilización por campo cristalino.

Como esa configuración del spin libre es la más común para el ión manganeso bivalente, la forma espacial del complejo dependerá fundamentalmente, del grado de polarizabilidad del ligando así como de la concentración de carga sobre el ión central.

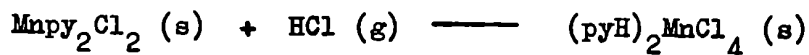
Resultó de interés, investigar la estructura de complejos de manganeso bivalente en los cuales, el agua, el ión halogenuro y la piridina, pueden actuar como ligantes competitivos, definiendo así , según su carácter, distintas estereoformas para el producto final.

La información bibliográfica además, mostraba confusión en la asignación de fórmula y estructura para los complejos de este tipo conocidos. Nosotros hemos recorrido para su estudio a métodos potenciométricos, polarográficos, conductimétricos y de espectrofotometría en infrarrojo como formas de diagnóstico estructural.

En compuestos conteniendo el ión manganeso, la piridina puede existir como ligante efectivo o como ión piridinio. Resultan así formas octaédricas poliméricas del tipo $Mnpy_2X_2$ o tetraédricas del tipo $(pyH)_2(MnX_4)$ respectivamente.

Estos complejos son lábiles según la clasificación de Pauling y en solución, sufren disociación hidrolítica total con formación de $Mn(H_2O)_6^{++}$, X^- y piridina libre en un caso y de $Mn(H_2O)_6^{++}$, X^- y piridinio en el otro. En la disolución de complejos con piridina ligada, la hidrólisis libera la base con el consiguiente aumento de pH y descomposición de la solución.

Además, la existencia de las reacciones tales como



que hemos confirmado y que se invierten al disolver la sal de piridinio en piridina pura, nos pareció de interés para dilucidar el equilibrio estereoquímico de estas sustancias.

Las evidencias experimentales reunidas indican que: las sustancias formuladas en la literatura como ácidos del tipo $H_2(Mnpy_2X_4)$ y $H_2(MnpyX_3, (OH))$ no son tales. Se probó que el catión presente es piridinio y no hidrógeno, y que el agregado de solución concentrada de hidróxido de potasio a sus disoluciones no provoca la precipitación de la sal de potasio correspondiente, sino que entre pH 2,5 y 3,5 se forma el complejo $Mnpy_2X_2$. Se demostró la inexistencia del ión $Mnpy_2^{++}$ en solución por medidas conductimétricas, así como la presencia de tres iones en solución acetónica para las sales de piridinio del tipo $(pyH)_2(MnX_4)$, lo que confirma su estructura.

La reacción del cloruro de hidrógeno sobre el complejo de piridina $Mnpy_2Cl_2$ se interpretó como una sustitución y no como una adición de ligandos. En efecto, creemos que el mecanismo implica un ataque del cloruro de hidrógeno sobre la piridina altamente polarizada produciendo su reemplazo por un ión cloruro y la consecuente modificación de la estructura espacial que se hace tetraédrica.

La alta polarizabilidad del ión cloruro satisface el principio de la electroneutralidad con solo cuatro ligandos.

La elección de los solventes, para las reacciones en solución resultó primordial, pues de su polaridad depende en buena medida la configuración final del halocomplejo. En nitrometano, por ejemplo, el ión manganeso conserva su configuración tetraédrica al disolver la sal de piridinio $((MnX_4)^{-})$, mientras que en agua adopta la forma octaédrica $(Mn(H_2O)_6)^{++}$. Se observó colateralmente la insolubilidad de los complejos de piridina en medio acetónico, lo que confirma el mecanismo de disolución que proponemos, con ruptura previa del polímero.

Se preparó la sustancia $Mnpy_2Cl_2 \cdot 2H_2O$, monómero octaédrico metaestable, como paso intermedio en la formación del polímero. El hecho de que el cloruro de hidrógeno no reaccione sobre este sólido, implica que el mecanismo de eliminación del agua es el que impide la reacción.

Se obtuvo también la sal $pyH(MnCl_3, H_2O)$ con anión polímero que en solución acuosa muestra un comportamiento en todo semejante al del $(pyH)_2MnCl_4$, hecho seguido a través de las curvas de titulación para ambas sustancias.

El ataque del bióxido de manganeso con ácido clorhídrico en medio acético y en presencia de piridina, condujo a la obtención de un complejo verde oscuro cuyo estudio nos lleva a formularlo como $(pyH)_2(MnCl_5, H_2O)$ con manganeso trivalente. Por descomposición espontánea de este producto

con pérdida de cloro y cloruro de piridinio, se obtiene la sal $\text{pyH}(\text{MnCl}_3, \text{H}_2\text{O})$.

El ataque del bióxido de manganeso con ácido bromhídrico concentrado, condujo, por agregado de piridina, a la formación de un complejo rojo pardo al que hemos formulado como $\text{pyH}(\text{MnBr}_3, \text{H}_2\text{O})$ en base a nuestros resultados. Su comportamiento es semejante al de las otras sales de la misma familia.

A lo largo del presente trabajo, se sugiere modificaciones a las técnicas de la obtención de complejos, en base al uso de propanona como solvente, especialmente en la obtención del $(\text{pyH})_2(\text{MnBr}_4)$ y del Mnpy_2Br_2 .

Finalmente, las configuraciones espaciales que pueden adoptar los ligandos en complejos de manganeso bivalente con piridina, son función de la densidad de carga del ión central parcialmente ligado. Como esta es necesariamente baja, la posible deformabilidad de la piridina está muy disminuída y por tanto es fácilmente reemplazable por el agua.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

UNIBA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"ESTUDIO DE COMPLEJOS HALOGENADOS DE MANGANESO CON PIRIDINA"

Autor: Máximo Alejandro MARIN MIÑONES.--

Trabajo de Tesis presentado para optar al título de:

Doctor en Química

--o--

Buenos Aires

1964

Tesis: 1234

AGRADECIMIENTO;

Al Dr. Rubén Levitus, quien propuso el tema para este trabajo y supervisó su realización.-

- INDICE DE TEMAS -

Introducción. -----Pag. 1.-

Objeto del Trabajo. -----Pag. 14.-

Titulaciones potenciométricas
de complejos de manganeso. -----Pag. 16.-

Espectrofotometría de Infrarrojo
Su empleo en el estudio de complejos
de manganeso con piridina. -----Pag. 22.-

Determinaciones polarográficas
sobre complejos de manganeso bivalente. -----Pag. 26.-

Determinaciones conductimétricas
sobre complejos de manganeso con piridina. -----Pag. 33.-

Métodos de preparación y análisis de
complejos de manganeso con piridina. -----Pag. 38.-

Conclusiones. -----Pag. 52.-

Bibliografía.

INTRODUCCION

La teoría del campo cristalino, desarrollada originalmente por H. Bethe y Van Vleck, ha sido usada ampliamente desde el año 1951, para la interpretación del comportamiento y configuración de los complejos de metales de transición. Esta teoría ha aportado una ajustada respuesta a problemas de propiedades magnéticas y distribución estereoquímica que la teoría del enlace de valencia de L. Pauling, en buena medida, dejó sin explicar.

Este nuevo enfoque, considera el efecto del campo electrostático creado por los ligandos sobre la energía de las orbitales "d" del átomo metálico que actúa como centro de coordinación, y además postula que la distribución espacial de los ligandos alrededor del átomo metálico, está fundamentalmente determinada por estas orbitales d no enlazantes.

El éxito alcanzado por este tratamiento del problema, indica que en muchas moléculas y iones complejos, los términos energéticos dominantes o de mayor aporte, son sin duda, los relacionados con el efecto del campo electrostático sobre los electrones d internos.

Sin embargo, en ciertas sustancias, este comportamiento no se da, o se da en escala reducida. Es decir, aunque se reconoce la validez del efecto energético calculado por la teoría del campo ligante, en general, existen otros factores potencialmente importantes como determinantes de la configuración estructural del complejo.

Algunos de esos factores son por ejemplo:

- a) la energía de estabilización que provee el enlace sigma (σ) dirigido, aporte que aparece directamente en el tratamiento del problema por el método de las orbitales moleculares.-
 - b) el principio de electroneutralidad del ión metálico (11).-
 - c) la polarizabilidad del ligando como factor de transferencia de carga.-
 - d) la posibilidad de enlaces pi (π) entre el ión metálico y el ligando con la consecuente modificación del valor de la energía de desdoblamiento Δ por acción electrostática entre las cinco orbitales d degeneradas.-
 - e) los efectos estéricos que resultan de la interacción entre ligandos.-
- Estos efectos pueden en ocasiones, prevalecer sobre los del campo ligante, con el resultado de que se producen formas de coordinación distintas de las esperadas según la teoría del campo cristalino solamente. Por ejemplo, el principio de electroneutralidad de Pauling, es de gran importancia en la

asignación del número de coordinación del ión metálico.

Este principio exige que para que un complejo sea estable, no existan en las concentraciones elevadas de cargas positivas o negativas, es decir, que en todos los casos, la carga neta sobre cada átomo tienda a minimizarse.

Como en general, el índice de coordinación de un ión metálico aumenta con la valencia del mismo, Pauling (11) sugirió que, como aproximación cualitativa podemos considerar que el índice de coordinación para un ión dado, es el doble de su valencia.- Sin embargo, un mismo ión metálico puede tener dos o más índices de coordinación para un mismo estado de oxidación, como por ejemplo los iones $(\text{FeF}_6)^{-3}$ y $(\text{FeCl}_4)^{-}$. Se puede afirmar en este caso que la diferencia de índice se debe en parte al efecto estérico entre ligandos, pero este es un factor que por sí solo, no podría justificar el cambio de configuración.

Es en cambio la diferencia de polarizabilidad de los ligandos y por lo tanto, la transferencia de carga al ión central a través de enlaces sigma, lo que explica el fenómeno. El ión fluoruro es mucho menos polarizable que el ión cloruro y por ello, este último es el que transfiere más carga por ligando, llevando la carga efectiva del ión Fe^{+3} a un valor cercano a cero con sólo cuatro de ellos.- Otro ejemplo típico lo proporcionan los iones $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ y el $[\text{CoCl}_4]^{-2}$ en los que el número de coordinación disminuye al aumentar la polarizabilidad del donador.

La estereoquímica de los complejos de metales que no son de transición puede generalizarse en términos de repulsiones entre enlaces (simples, dobles o triples) y pares de electrones libres en la capa de valencia.

Se puede en cierta medida extender esta imagen a aquellos metales de transición cuyas orbitales d son de simetría esférica, es decir, iones con configuración electrónica d^0 , d^5 o d^{10} . Los iones que presenten estas configuraciones electrónicas formarán una serie de complejos de distintas formas estereoquímicas, según el número de coordinación correspondiente, siempre que no queden pares de electrones libres. -

Pero en los estudios de la estereoquímica de iones complejos que no presentan esa configuración (d^0 , d^5 o d^{10}) se hace necesario tomar en cuenta las formas de las orbitales d y su efecto en la distribución espacial de los ligandos. La teoría del campo cristalino propone un modelo electrostático para el cálculo de los efectos energéticos.-

Por ejemplo: el ión $(\text{CoCl}_4)^{-2}$ es interpretado como un ión Co^{+2} rodeado por cuatro iones cloruro en los vértices de un tetraedro regular.

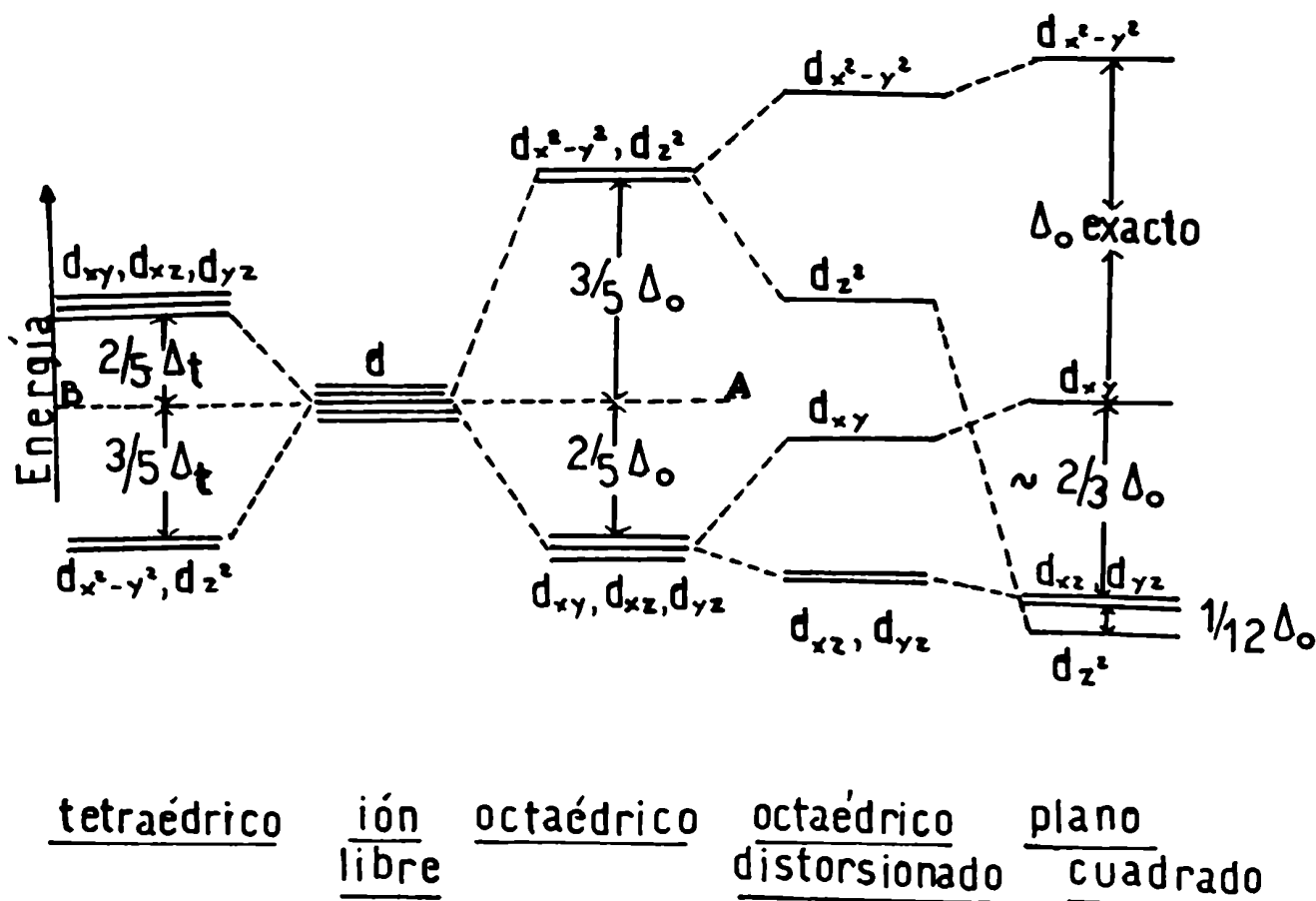
Si referimos a un sistema de ejes ortogonales, la distribución espacial de las orbitales d, podemos distinguir en ellas dos tipos.- Uno de ellos, orbitales e_g o d_{z^2} tienen sus lóbulos de densidad electrónica orientados según el eje Z (dz^2) y otro según los ejes X e Y ($dx^2 - y^2$).

El otro tipo o clase de orbitales d, tiene sus lóbulos de densidad electrónica orientados entre los ejes X, Y, Z. Son las tres orbitales t_{2g} o d_{ξ} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) en los planos XY, YZ y ZX respectivamente.-

En un complejo octahédrico estas dos clases de orbitales tienen energías diferentes, siendo el doblete e_g de mayor energía que el triplete degenerado d_{ξ} (t_{2g}) pues los lóbulos de densidad electrónica en las orbitales e_g apuntan directamente hacia los ligandos, mientras que en las orbitales t_{2g} se orientan entre ellos.- El desdoblamiento Δ o $10 Dq$, entre estos dos tipos de niveles degenerados, es una medida de la fuerza del campo eléctrico producido por los ligandos. Para un complejo tetrahédrico, el planteo se invierte y son ahora las orbitales t_{2g} las de mayor energía pues enfrentan directamente los ligandos. En todos los casos se considera a estos como cargas puntuales negativas.

Cuando se comparan iones complejos de igual configuración pero con distinto número de electrones d, este desdoblamiento energético conduce a cierta estabilización. Esto puede ilustrarse en forma inmediata si consideramos un complejo octahédrico de un ión d^1 , por ejemplo el Ti^{+3} .- Si la densidad de probabilidad electrónica estuviese equipartida entre las cinco orbitales, su energía estaría dada por A (ver fig. ilustrativa). Pero en realidad el electrón está localizado en las orbitales t_{2g} y el complejo en conjunto es más estable que la interpretación teórica anterior en la cantidad de $2/5 \Delta_0$ ($4Dq$).-Esta es en este caso la energía de estabilización de campo ligante.

Para un complejo tetrahédrico el valor de Δ_t es solamente $4/9 \Delta_0$ y por tanto las energías de estabilización son menores para estos complejos. Uno puede esperar obtener estructuras tetrahédricas regulares con configuraciones iónicas d^0 , d^2 , d^5 , d^7 y d^{10} (las d^5 y d^{10} deben ser en todo caso de alto spin, es decir con la energía de apareamiento P mayor que Δ_t) o sea cuando las orbitales d_{ξ} y d_{γ} esten vacías, medio llenas o completas del todo. Distribuciones planares o tetragonales pueden esperarse para iones d^4 (de alto spin) y d^9 , debido a la distorsión producida por la diferencia de den-



sidad electrónica en las distintas orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}).-
 Finalmente todas las configuraciones en alto spin, excepto las d^4 y d^9 re-
 ción mencionadas, pueden formar complejos octaédricos perfectos o muy li-
 geramente distorsionados (en general por efecto Jahn - Teller).-

La teoría del campo cristalino indica que el ordenamiento tetrahédrico
 debe ser menos frecuente que el octaédrico dado que la energía de estabiliza-
 ción para este último es mucho mayor. Sin embargo se ha mencionado ya, que el
 diagnóstico no es tan simple pues varios otros factores influyen sobre la
 distribución definitiva del complejo, y por lo tanto el valor de la energía
 de estabilización es de importancia limitada a ese respecto.

Cabe recordar, por ejemplo, que las posiciones A y B en la ilustración pre-
 cedente no representan la misma energía y esta diferencia puede ser de gran

importancia, aún mayor que la de la propia energía de estabilización que se mide respecto a esos puntos. Además, estos cálculos en ningún caso contemplan la repulsión entre ligandos y el hecho importante de que las distancias de enlace metal-ligando no son iguales para complejos tetrahédricos que para octahédricos.

De lo que se extrae de la teoría, iones como el $Ni^{+2}(d^8)$ y $Wc^{+2}(d^6)$ difícilmente adoptarán un índice de coordinación cuatro en estado de alto spin y por tanto no cabe esperar complejos de estructura tetrahédrica regular o solo quizá, en caso extremo, una distribución muy distorsionada.-

Evidencias aportadas por la investigación sobre cristales por difracción de rayos X, y medidas de momentos magnéticos, indican que tanto el Ni^{+2} como el Fe^{+2} forman complejos tetrahédricos regulares del tipo $(Ph_3CH_3 As)_2^+(hal)_4^{-2}$ (8).- Ejemplos de este tipo indican pues, que el problema del diagnóstico estructural para un complejo en el que dos distribuciones pueden entrar en competencia no siempre puede plantearse en términos de energías de estabilización de campo ligante, pues aunque estas son en muchos casos de importancia decisiva, no representan la fuente principal de la energía de enlace metal-lig. y termodinámicamente se demuestra que solo interviene en un 5-10% en la energía total de los enlaces (19).-

El ión Mn^{++} como centro de coordinación.

Dentro del primer período de transición de la Tabla Periódica de los elementos el manganeso ocupa un lugar singular, debido a la configuración electrónica que posee y que define todo un comportamiento como centro de coordinación en un ión o molécula compleja.

Como ión bivalente Mn^{++} , presenta una configuración electrónica en $3d^5$, lo que permite esperar dos tipos de complejos derivados de ella:

- a) complejos de alto spin o spin libre, en los cuales el ión manganeso se presenta con un electrón en cada orbital d, y que según el método del enlace de valencia de Pauling serán complejos de orbitales externas (lábilis o iónicos).
- b) complejos de configuración en bajo spin, en los que los electrones se agrupan en tres de las cinco orbitales d, con apareamiento de cuatro de ellos en dos orbitales y la tercera ocupada por el quinto electrón.

Según Pauling, estos complejos serían de orbitales internas (covalentes). Como la presencia de un campo electrostático debido a los iones o dipolos del ligante produce un desdoblamiento y reagrupamiento energético de las orbitales d, en los metales de transición que actúan como centros de coordinación; en el caso de nuestro ión Mn^{++} , la forma que estas orbitales adoptarán para un campo octaédrico es la $t_{2g}^3 e_g^2$ (o $d_{xy}^2 d_{xz}^2$) con un valor (en base a la energía de desdoblamiento Δ_o) de $-2/5 \Delta_o$ para cada nivel t_{2g} y $3/5 \Delta_o$ para cada e_g .

Para un campo ligante tetrahédrico sabemos que esta razón de energías se invierte. Las orbitales t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) son promovidas a un estado energético mayor triplemente degenerado, con valores de $2/5 \Delta_t$ para cada nivel, mientras que las e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) descienden por debajo del valor asignado al estado de ión Mn^{++} libre sin desdoblamiento y su energía se minimiza en $-3/5 \Delta_t$ para cada una. Resulta así una configuración del tipo $e_g^2 t_{2g}^3$.

Como quiera que para estas dos configuraciones espaciales posibles para el complejo, (no son las únicas, pero sí las más importantes y aquellas con que vamos a trabajar), la energía E de estabilización de campo ligante resulta nula para complejos de alto spin y toma el valor $E = -2\Delta_o + 2P$ para campo octaédrico y $E = -2\Delta_t + 2P$ para campo tetrahédrico en complejos de bajo spin con distribución electrónica t_{2g}^5 y e_g^4 respectivamente; cabe la pregunta de si es posible prever en base al conocimiento de los valores de Δ_o y Δ_t junto con el de P (energía de apareamiento electrónico), el posible comportamiento del ión frente a determinados ligandos, y en base a ello extraer información sobre la configuración del complejo.

Los valores de Δ_o para el ión Mn^{++} son del orden de los 7.800 cm^{-1} lo que implica una energía de aproximadamente 22 Kcal/mol, en tanto que los valores asignados a la energía de apareamiento P oscilan alrededor de los 25.500 cm^{-1} o sea un equivalente de 72,8 Kcal/mol.

Respecto a la energía de separación Δ_t para un campo tetrahédrico sabemos que responde a un valor menor que el de Δ_o , el cual viene dado por la conocida relación $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$.

En base a estos datos generales tomados como medidas para el ión $[Mn(H_2O)_6]^{++}$ y conociendo el hecho de que la configuración en bajo spin para el ión Mn^{++} sólo se puede dar en el caso de que $\Delta > P$ o sea que el apareamiento electrónico sea un proceso energéticamente favorecido; que Δ es función del ligante de que se trate, mientras que P varía muy poco al cambiar de uno a otro (esto es que, a lo que nos interesa, la podemos considerar prácticamente constante)

y que el valor de Δ crece según el orden de la escala modificada (19) $\text{Cl} < \text{Br} < \text{H}_2\text{O} < \text{piridina}$, podemos afirmar que frente a estos ligantes el ión Mn^{++} presenta una notable estabilidad en su estado de alto spin (máxima multiplicidad según Hund) y que este hecho nos lleva a trabajar en general con complejos lábiles (iónicos), y fácilmente hidrolizables, en los que el comportamiento de los iones Cl^- , Br^- y de la piridina con el agua son competitivos entre sí, en medio acuoso.-

El ión manganeso presenta índices de coordinación 4 y 6, siendo este último el más frecuente; por ejemplo el complejo $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ que es el ión corriente en solución acuosa.- En la introducción al tema, se discutió con cierto detalle los factores que definen el valor del índice de coordinación en cada caso para un mismo ión, asignándole particular importancia al principio de electroneutralidad y a la transferencia de carga sobre el metal, por mayor o menor polarizabilidad de los ligandos-

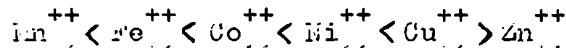
En el caso del ión Mn^{++} estos factores son decisivos para la configuración del complejo pues, como sabemos, carece de energía de estabilización de campo ligante en su distribución en alto spin, que es la que prevalece en la inmensa mayoría de sus complejos. Solo se conocen unos pocos que presenten al ión manganeso con distribución en bajo spin, y estos corresponden claro está, a un desdoblamiento energético Δ tan considerable que sobrepase el valor de P señalado anteriormente. Tal desdoblamiento solo es producido por ligandos tipo CN^- , es decir de alto campo cristalino.

Es interesante señalar el hecho de que las constantes de equilibrio para la formación de estos complejos (los de alto spin) en solución acuosa suelen tener valores bastante bajos, en comparación con las de los elementos vecinos del mismo período, tales como el Fe^{++} y el Cu^{++} .

El motivo estriba en primer término en el mayor tamaño del ión Mn^{++} y por tanto su menor potencial iónico ψ y capacidad deformante de ligandos, además de la ya citada ausencia de energía de estabilización. Esta última se pone de manifiesto al recordar que la constante de estabilidad de un complejo es proporcional al antilogaritmo de la variación de energía libre standard ΔF° , que acompaña al proceso. Como a su vez dicho ΔF° se vincula a la entalpía a través de $-\Delta F^\circ = -\Delta H^\circ + T \Delta S$ y además, al parecer, las entropías de formación de complejos se mantienen constantes para la serie de iones de transición del Mn^{++} hasta el Zn^{++} , podemos concluir que las constantes de formación están

en directa relación y siguen el orden de los ΔH de formación,-

En particular, frente a sustancias que contienen N como donador, el orden de magnitud de las constantes, sigue la clasificación de Irving-Williams para el primer período de transición. Así será:



Esto se explica admitiendo que en efecto, un reemplazo de ligandos, v.g. piridina por H_2O en el ión Mn^{++} , no produce modificación alguna en su estabilización energética que es en este caso (alto spin) independiente de la magnitud del desdoblamiento Δ que será, él si, diferente y mayor para la piridina que para el agua.- Esta peculiar circunstancia no se vuelve a dar hasta llegar al ión Zn^{++} (d^{10}), en tanto que para el Fe^{++} , Co^{++} , etc, el Δ de promoción define la energía de estabilización y por tanto el ligando preferencial.

Los valores de los ΔH de formación para los complejos de manganeso bivalente son proporcionalmente mas bajos que los de los elementos que le siguen en la serie antes citada. Una medida de ello, es el valor de las energías de hidratación para todos los iones bivalentes del primer período de transición.

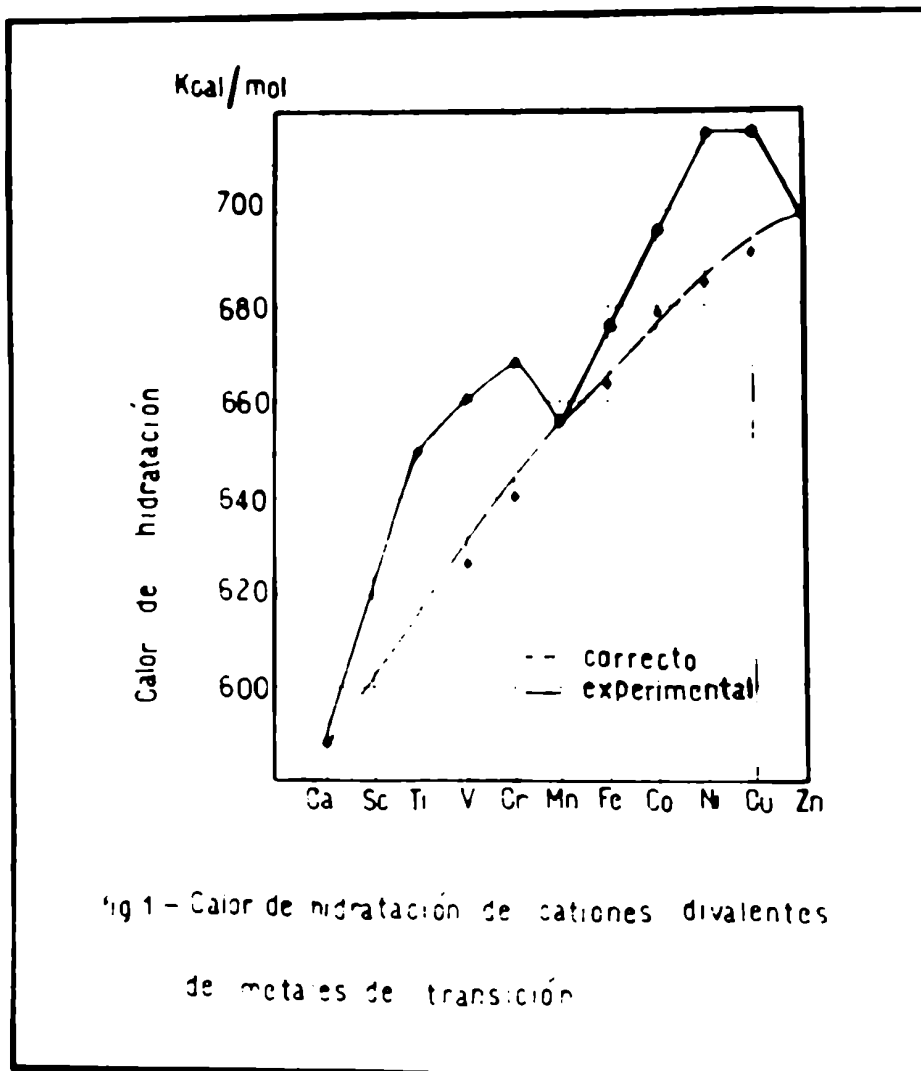


Fig 1 - Calor de hidratación de cationes divalentes de metales de transición

Tal como puede apreciarse del gráfico, los mínimos valores relativos son los del $\text{Ca}^{++}(\text{d}^0)$, $\text{Mn}^{++}(\text{d}^5)$ y $\text{Zn}^{++}(\text{d}^{10})$ que carecen de energía estabilizante de campo.-

Se conocen complejos del tipo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ligando})_6]^{++}$ (ligando = H_2O , NH_3) y ha sido posible aislar de soluciones acuosas, complejos con agentes quelantes tales como la etilendiamina, EDTA, ión oxalato, etc. No se conocen los hexahalocomplejos del tipo $(\text{MnX}_6)^{-4}$, pero se ha informado de la existencia de sales del tipo $[\text{Mn}(\text{SCN})_6] \text{M}_4^{\text{I}}$ que cristalizan hidratadas.

Se conoce también el bisacetilacetonato de manganeso bivalente anhidro que por hidratación con dos moléculas de H_2O completa un complejo tetragonal. - Existe toda una serie de complejos tetrahédricos muy poco estables frente a solventes polares, pero que sí lo son en soluciones de Cl_3CH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, etc. Su fórmula general es $(\text{MnX}_4)^{-2}$ (para X = halógeno) y cristalizan bien con cationes grandes del tipo R_4N^+ , R_4P^+ , R_4As^+ .-

En estructura tetrahédrica el ión Mn^{++} muestra un color verde amarillento mucho mas intenso que el rosa pálido que caracteriza a su disposición octahédrica y con frecuencia presenta fluorescencia amarillo-verdosa.

Entre los pocos complejos que afectan configuración t_{2g}^5 (bajo spin) para el ión Mn^{++} cabe señalar los $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-4}$ y $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^-$ así como ciertos isonitrilos complejos (19).-

Complejos de Manganeso bivalente con piridina.-

El interés por el estudio de los halocomplejos de Manganeso bivalente con piridina data de fines del siglo pasado. Pincussohn (1) en 1897, describió un compuesto rosa obtenido por evaporación a baño María, de una solución acuosa de cantidades equimoleculares de MnCl_2 y pyHCl al que asignó la fórmula $\text{MnCl}_2 \cdot \text{pyClH}$. Asimismo informó sobre una sustancia amarilla a la que formuló como $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{pyHCl}$.-

Un año mas tarde (1898), Reitzenstein (2) comunicó acerca de la obtención de un compuesto verde, el Mnpy_2Cl_4 , y una sal rosa que formuló como Mnpy_2Cl_2 . Meyer y Best (3) describen una bromosal, a la que asignan la fórmula $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{pyHBr}$, y que según los autores es de color blanco. En todos estos trabajos, las distintas sustancias son formuladas como sales dobles.

En 1934, Sherwood Taylor (4) reinvestigó el problema, concluyendo que el compuesto amarillo de Pincussohn y el verde de Reitzenstein son la misma

sustancia, proponiendo para ella la fórmula $(C_5H_5NH)_2 MnCl_4$. Además describió una nueva sustancia, que formule como $MnCl_2, PyHCl, H_2O$, a cuya presencia como impureza se atribuyó el color amarillo del compuesto de Pincussohn y que es, según Taylor, la verdadera fórmula del complejo rosa del mismo autor.-

Señala también el hecho de que el bromocomplejo de Meyer y Best es verde y no blanco y además que se puede expresar como $MnBr_4, 2PyHCl$.

Taylor probó asimismo, que la descomposición que según Reitzenstein (2) se producía al presionar entre papeles de filtro el compuesto verde $MnPy_2Cl_4$, no conducía a la formación de $MnCl_2, Py_2$ sino de la sustancia $MnCl_2, PyHCl, H_2O$.-

Realizó también algunas experiencias para decidir sobre el color del anión $[MnX_4]^{-2}$.

Según la formulación de este autor se trata en todos los casos de sales de piridinio (PyH^+).- En 1950 Fyfe (5) analizó los resultados obtenidos hasta ese momento y modificó sustancialmente la interpretación de los mismos. El complejo verde de Taylor y Reitzenstein fué considerado por el autor como ácido complejo $H_2MnPy_2Cl_4$, en el cual la piridina se encuentra ligada al ión Mn^{++} , y no como ión PyH^+ . Algo análogo ocurre con el $MnCl_2, PyHCl, H_2O$ de Taylor que según Fyfe afecta la forma $H_2(MnPyCl_3, OH)$ y que cristaliza como monohidrato $H_2MnPyCl_3(OH), H_2O$.

Como prueba de la estructura de ácidos de estas sustancias aporta, además de datos conductimétricos y crioscópicos, el hallazgo de la sal de potasio de ambas sustancias, el $K_2MnPy_2Cl_4$ y el $K_2MnPyCl_3(OH)$ por neutralización de soluciones concentradas del ácido correspondiente con solución de KOH 5N.

Confirmó también la existencia del complejo $MnPy_2Cl_2$ de Reitzenstein y formuló un dihidrato del mismo de color blanco ($MnPy_2Cl_2, 2H_2O$).-

Cox, Shorter, Wardlaw y May (6) estudiaron el $MnPy_2Cl_2$ por métodos de difracción de rayos X, y lo consideraron isomorfo con el α $CoPy_2Cl_2$ asignándole por tanto estructura planar y tr ns.

Mellor y Coryell (7) habían propuesto para esta sustancia una estructura octahédrica en base a evidencias magnéticas en abierta contradicción con los resultados de Cox y colaboradores. El valor de μ_{ef} para el $MnPy_2Cl_2$ coincide con el esperado para una configuración tetra u octahédrica pero no planar ($\mu_{ef, octah.} = 5,97$ L.B. y $\mu_{planar} = 3,86$ L.B.). Conclusiones de simetría cristalográfica llevaron a estos autores a preferir la estructura octahédrica frente a la tetrahédrica.-

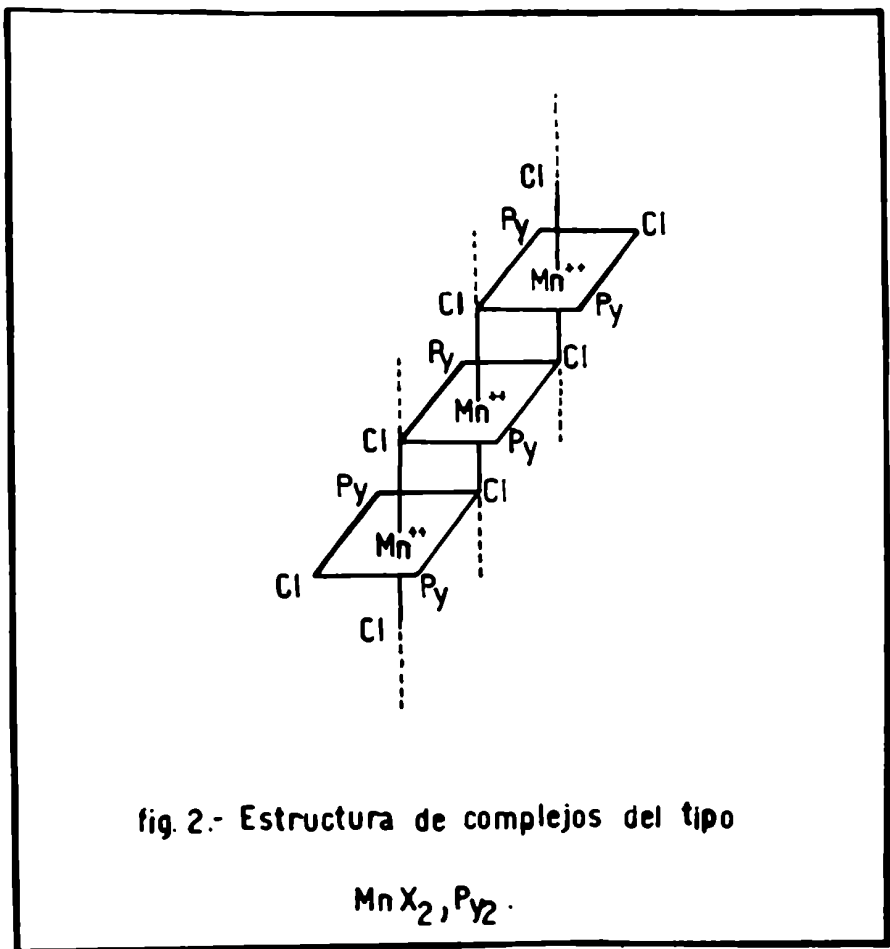
Fyfe (5) sin embargo, elige para explicar ciertos mecanismos de reacción del MnPy_2Cl_2 la configuración planar propuesta por Cox y colaboradores pues la considera mas adecuada desde el punto de vista químico,-

Gil y Nyholm estudiaron el comportamiento de los cationes de transición del primer período largo de la Tabla Periódica . Aplicando los recursos que provee la teoría del campo ligante han determinado estructuras en general, por métodos magnetoquímicos (medidas de μ_{ef}) y de espectrofotometría en el visible para los iones Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} , y Zn^{++} (8)(9)(10).- En particular el Ni^{++} ha sido objeto de estudio especial por estos autores y sus colaboradores quienes ponen énfasis en el hecho ya mencionado anteriormente de que iones como el $\text{Mn}^{++}(d^5)$, $\text{Co}^{++}(d^7)$ y $\text{Zn}^{++}(d^{10})$ pueden adoptar casi indistintamente una configuración tetrahédrica u octahédrica. Para su estudio, los precipitan como halosales de trifenilmetilarsonio que luego someten a examen roentgenográfico (8). Según estos autores, los compuestos del tipo $(\text{Met} \cdot \text{X}_4)(\text{Phe}_3\text{MeAs})_2$ son tetrahédricos y en general, isomorfos , con excepción de los correspondientes al Cu^{++} y al Cr^{++} que presentan debido a su particular configuración (d^9 y d^4 respectivamente) un comportamiento peculiar con distorsión tetragonal en la geometría del sistema Metal -Ligando. Esta distorsión reside intrínsecamente en la diferencia de densidad electrónica entre los dos orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) con una diferencia en la repulsión de los ligandos en cada caso. Nyholm señala también la importante contribución que hace a la estructura de estos complejos el mayor o menor grado de polarizabilidad del ligando, junto a la energía de estabilización de campo ligante. Este hecho ya ha sido comentado en las páginas precedentes y sólo cabría añadir que, a lo que a nosotros nos interesa, los complejos de Mn^{++} dependen para su configuración estereoquímica en forma decisiva de esa propiedad, lo que puede ejemplificarse con los iones $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ y $[\text{MnCl}_4]^-$ o $[\text{MnBr}_4]^-$. Una acertada interpretación es la que Nyholm da como resultado de determinaciones físicas (10) para la estructura del MnPy_2Cl_2 , isomorfo con otros MetPy_2X_2 (X= halógeno o pseudo halógeno) de la primera serie de transición en particular el CoPy_2Cl_2 que se presenta en dos formas diferentes: a) como polímero octahédrico estable de color violeta y b) como monómero tetrahédrico azul .

Nyholm concuerda en general con lo informado por Mellor y Coryell (7) en

base a mediciones magnéticas. Es estudio de una serie de compuestos de este tipo variando X= Cl, Br, I, condujo a un CoPy_2Br_2 , monómero tetrahédrico que sin embargo puede adicionar dos moléculas de H_2O para formar un dihidrato octahédrico, y también al CoPy_2I_2 monómero y también tetrahédrico.

En el caso del MnPy_2Cl_2 y del MnPy_2Br_2 , el estudio por difracción de rayos X en muestra pulverizada, llevó a asignarle una estructura octahédrica en polímero (fig 2), configuración que asimismo comparten el FePy_2Cl_2 y el NiPy_2Cl_2 así como la forma violeta del CoPy_2Cl_2 según pudo probar Dunitz (32)



Nyholm atribuye la preferencia del ión Mn^{++} por el número de coordinación seis a la baja electronegatividad del ión, aunque esta explicación no resulta demasiado satisfactoria.-

Los μ_{ef} para los sólidos hallados por Nyholm son 5,89 l.B. para el MnPy_2Cl_2 y 5,96 l.B. para el MnPy_2Br_2 .

En 1960, los franceses Lang y Millet informaron (12) sobre la obtención de unos nuevos compuestos derivados de la reacción entre el cloruro de manganeso con clorhidrato de piridina. Trabajando en medio $\text{AcH}-(\text{Ac})_2\text{O}$ saturado con ClH (g) obtuvieron una sustancia verde oscura muy inestable al aire a la que asignaron la fórmula $\text{MnCl}_3, \text{PyClH}$ con manganeso trivalente.

La descomposición térmica de esta sustancia condujo a la obtención sucesiva de los complejos $\text{MnCl}_2, \text{PyHCl}$ y $2\text{MnCl}_2, \text{PyHCl}$ con manganeso bivalente.

El $\text{MnCl}_2, \text{PyHCl}$ sólo fué mencionado anteriormente por Pincussohn(1) y ya hemos comentado su reformulación por S. Taylor (4). Los autores no opinan sobre la estructura que cabría asignar a sus compuestos, aún cuando los formulan, en principio como sales dobles de Mn_2^{++} y PyH_2^+ .

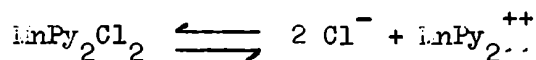
Recientemente, algunos autores han aportado información teórica sobre complejos de manganeso con piridina ligada y del tipo $(\text{MnX}_4)^{-2}$ con cationes muy voluminosos (n-tetrabutilemonio, etc). Zannetti y Serra (13) han estudiado las características de tipo cristalográfico del MnPy_2Cl_2 entre otros complejos análogos del primer período de transición.-

Buffagni y Dunn (14) y mas recientemente Furlani y Furlani (15) y Cotton y colaboradores (16) han aportado cálculos en términos de teoría de campo ligante para los valores de Δ_t asociados a uniones tipo $(\text{MetX}_4)^{-2}$ (con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) y $\text{Met} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$, a partir de datos de espectrofotometría de absorción en el visible, trabajando en distintos solventes.

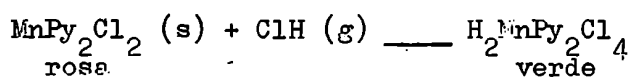
OBJETO DEL TRABAJO.

Planteadas las cosas en este orden de conocimientos, resultó de interés dilucidar definitivamente el comportamiento del ión Mn^{++} frente a la piridina como ligante, pues los halo-complejos que la incluyen en su constitución, fueron reformulados varias veces en diferente forma, según se puede extraer de lo anterior (1)(2)(3)(4)(5)(12).

La presunta existencia de sales de ácidos tales como el $H_2(MnPy_2Cl_4)$ y el $H_2(MnpyCl_3,OH)$; la existencia informada de sales dobles del tipo $MnX_n, mPyHX$; la disociación propuesta para el $MnPy_2Cl_2$ según el esquema:



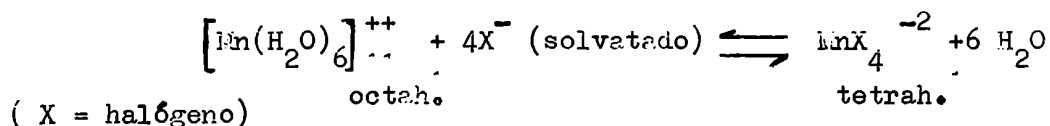
y la existencia de una reacción confirmada tal como:



todo ello unido al hecho de que la configuración en d^5 para el ión Mn^{++} le permite adoptar estructuras tetra u octahédricas con facilidad para un donador moderado, nos llevó a tratar de decidir sobre la verdadera naturaleza de estos compuestos de distribución electrónica de alto spin.

Sabemos que ambas configuraciones espaciales entran en competencia y que sin duda guardan en solución, una relación de equilibrio, hecho este que permite explicar ciertas desviaciones que se observan en los cálculos de obtenidos a partir de medidas de absorción en el visible.

El fenómeno responde a un esquema así:



La existencia de estas dos formas simultáneamente puede corregirse, mediante la elección adecuada del solvente que debe ser menos polar y menos polarizable que el H_2O para correr el equilibrio hacia la derecha.

Existe la duda de cual sea la verdadera posición de la piridina cuando forma halocomplejos y en que medida puede competir la piridina ligante con el ión piridinio (PyH^+) como formas posibles de sistemas del tipo $[Mn Py_2 X_4] H_2$ o $PyHMnX_3, H_2O$, y finalmente cual es la relación entre las dos formas.

Nosotros hemos recurrido para estudiar este problema a métodos potenciométricos, conductimétricos, polarográficos y de espectrofotometría de Infrarrojo. Este último método en particular nos proveyó de información definitiva para la asignación de la estructura.

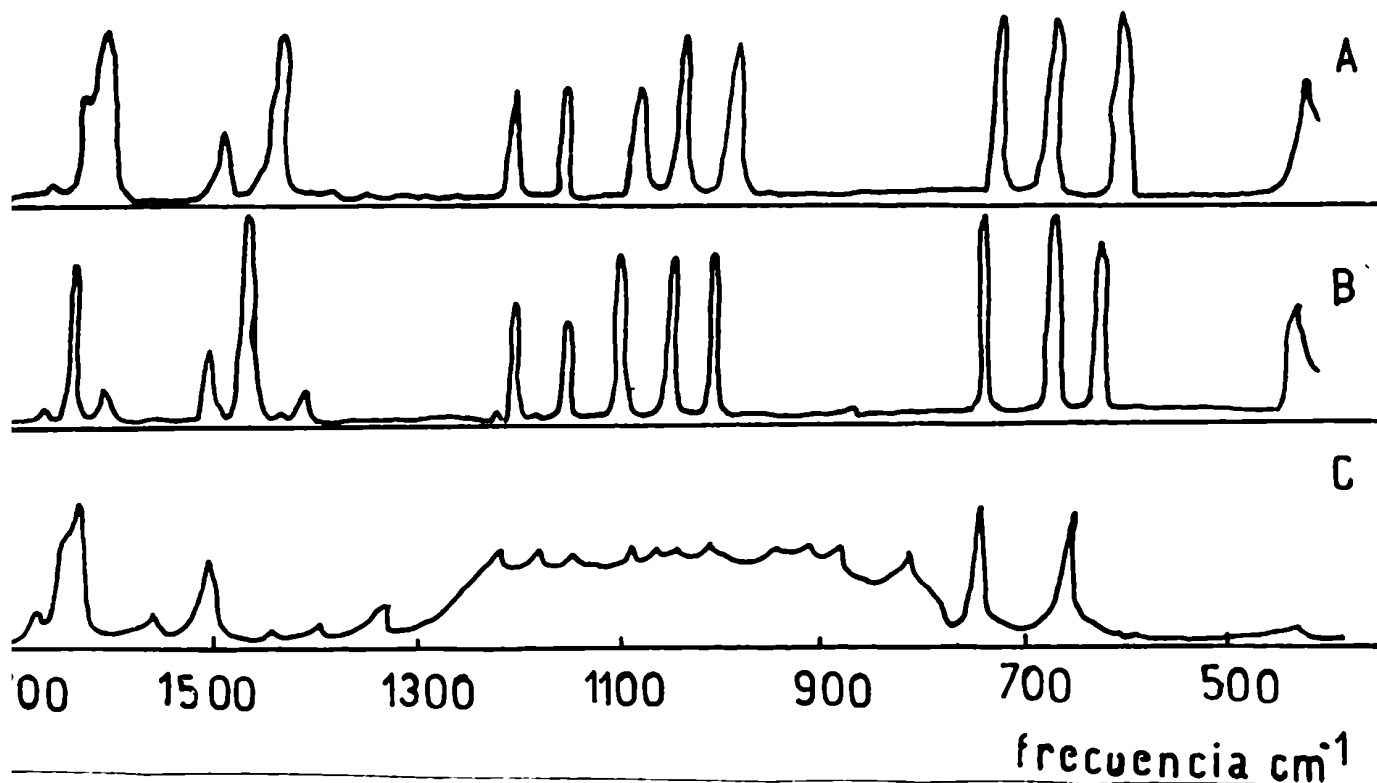
En efecto, los espectros de Infrarrojo para la piridina ligada como tal y del ión piridinio son diferentes. Aunque la simetría se mantiene al pasar de uno al otro, la presencia de un átomo de hidrógeno sobre el nitrógeno incrementa el número de modos vibracionales y por ende el número de absorciones activas en el infrarrojo.

Greenwood y Wade(17) citan y asignan bandas a dos compuestos de piridinio, y Gill, Nutall, Scaife y Sharp (18) trataron el tema en detalle.-

Las diferencias se manifiestan como sensibles corrimientos de bandas y en la desaparición total de otras.

Las relaciones espectroscópicas correspondientes figuran en tablas que se adjuntan a continuación.

- ESPECTROS DE CORTAJOS DE PIRIDINA Y SAL DE PIRIDINIO -



A) Piridina pura.- B) $\text{[Py]}_2\text{Cl}_2$.- C) $(\text{Py})_2\text{CoCl}_4$.-

Complejo	1+6a	8a	8b	19a	19b	14	6a+	9a	15	18a	12	1	4	11	6b	6a	16b
	o						10b										
	6a+12																
1. Piridina	1527	1578	1570	1478	1436	1372	1350	1217	1145	1067	1031	991	747	700	650	601	403
2. Mnpv ₂ Cl ₂	1632	1597	1573	1471	1442	1390	1362	1237	1152	1076		1005	750	691sh 685	625	625	417
3. Mnpv ₂ Br ₂	1631	1599	n.o.	1486	1442	n.o.	1358	1235	1165sh 1150	1076	1038	1009	749	691sh 688	628	628	424 419
4. Mnpv ₄ l ₂	1626	1592	n.o.	1480	1442	1374	n.o.	1237	1170sh 1144	1069	1036	1004	764	701	631	631	423 418
5. Pcpv ₄ (NCS) ₂	1632	1596	1569	1482	1440	n.o.	1355	1233	1146	1056	1038sh 1035	1007	752	707	650	622	426 416
6. Copv ₂ Cl ₂	1645	1604	1575	1487	1449	n.o.	1360	1242	1152	1082	1043	1013	757	695sh 688	628	628	427
7. Copv ₂ Br ₂	v.b.	1602	n.o.	1481	1442	1370	n.o.	1237	1152	1064	1042	1011	752	685	640	640	418
8. Copv ₂ l ₂	v.b.	1600	1562	1478	1442	1370	n.o.	1238	1151	1064	1042	1012	758	687	638	638	423 415
9. Copv ₂ (NCS) ₂	1637	1600	1567	1486	1442	1375	n.o.	v.b.	1150	1072	1041	1011	749	692	627	627	422 418
10. Copv ₄ (NCS) ₂	1633	1599	1572	1481	1441	1375	1353	1235	1148	1059	1043sh 1038	1007	766	710	645	620	426 417
11. Nipv ₂ Cl ₂	n.o.	1603	1573	1487	1447	1400	1360	1243	1152	1082	1042	1017sh 1013	755	698	632	632	437

ESPECTRO INFRAROJO DE SALES DE PIRIDINIO (18)

pyH BF ₄	1625	-	1587	1525	-	1477	-	1367	1327	1250	744	677	608	-									
(pyH) ₂ MnCl ₄	1634	1615sh	1603	1528	1495	1480	1418	1365	1325	1230	1187	1151	1073	1045	1025	969	888	845	750	668	606	528	413
(pyH) ₂ CoCl ₄	1636	1615sh	1603	1528	-	1478	1422	1364	1323	1238	1188	1153	1074	1047	1025	1005	930	852	750	668	605	505	414
																981	905						
																	888						

Todas las cifras en cm⁻¹

TITULACIONES POTENCIOMETRICAS DE HALO-COMPLEJOS DE Mn BIVALENTE CON PIRIDINA

El estudio de las curvas que resultan, al titular soluciones de diferentes molaridades para complejos del tipo $(\text{PyH})_2(\text{MnX}_4)$, $\text{PyH}(\text{MnX}_3, \text{H}_2\text{O})$ y MnPy_2X_2 (X = halógeno) en medio acuoso y alcohólico nos ha permitido obtener evidencias importantes respecto a sus estructuras.

De la forma de las curvas para estos sistemas, se extrae la conclusión de que los complejos del tipo $(\text{pyH})_2(\text{MnX}_4)$ y $\text{PyH}(\text{MnX}_3, \text{H}_2\text{O})$ están totalmente disociados, en solución, en iones X^- , $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ y PyH^+ .

Por su parte los del tipo MnPy_2X_2 , se hidrolizan totalmente con liberación de piridina, iones X^- y $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$, lo que confiere a la solución un fuerte olor a base libre, que es característica permanente de este tipo de sustancias. Esto es confirmable en forma colateral, por la imposibilidad de preparar soluciones estables de concentraciones mayores de 0,01 molar. Por encima de este valor de la molaridad, debido al aumento del pH por exceso de piridina libre, se produce inevitablemente la pronta precipitación del $\text{Mn}(\text{OH})_2$, rápidamente oxidado a $\text{Mn}_2\text{O}_3, (\text{H}_2\text{O})_n$ color castaño.

Por debajo de esa concentración, la hidrólisis también tiene lugar, pues el pH alcanza para precipitar el Mn^{++} como hidróxido, pero el proceso es mucho más lento y se puede trabajar sobre esas soluciones en estado de relativa estabilidad cuando son frescas.-

En el primer caso, se trabajó sobre soluciones de $(\text{PyH})_2(\text{MnCl}_4)$, $(\text{PyH})_2(\text{MnBr}_4)$ y $\text{PyH}(\text{MnCl}_3, \text{H}_2\text{O})$ de molaridades crecientes desde 0,06 M hasta 5 M.-

La forma general de la curva indica siempre la existencia de dos etapas en la titulación total, hecho señalado por las dos mesetas de la misma (Fig.4) que corresponde a la titulación de solución acuosa 0,1M de $(\text{PyH})_2(\text{MnCl}_4)$ con NaOH 0,1 M. Sin embargo hay que hacer una salvedad respecto al comportamiento de soluciones muy concentradas de estos complejos frente a álcalis fuertes concentrados. Para concentraciones superiores a 2,5 Molar, las soluciones son muy viscosas debido al alto peso molecular del soluto, y el agregado de solución concentrada de NaOH , conduce a una descomposición de la solución con precipitación de MnPy_2X_2 a pH bajo (entre 2-3). Mas adelante proponemos un mecanismo para esta reacción.

La primera etapa entre los puntos A y B corresponde a una neutralización parcial del ión piridinio (PyH^+). En este paso de la titulación, el punto equivalente correspondiente a cada concentración de sal no llega a alcanzarse,

debido a la precipitación del ión Mn^{++} como hidróxido a pH = 8. La primera turbidez aparece a pH = 5, pero la formación del gel de óxido de manganeso tri-valente hidratado, se hace neta por encima de pH = 7,5.

Dicho punto equivalente, teóricamente calculado mediante la expresión:

$$pH = pK_w + pK_a + \log c$$

corresponde al de una solución de piridina de igual concentración, y coincidiría aproximadamente con un pH de 9,1.

Es decir entonces, que el ión piridinio es neutralizado en gran medida a lo largo de la primera meseta de la curva (zona AB) hasta pH = 8 y luego en forma completa en la segunda parte de la misma (zona BC) en la cual se produce la precipitación del ión Mn^{++} como gel rosado, que es rápidamente oxidado tal como ya se indicó. Las medidas del pH durante esta segunda etapa BC, se tornan algo imprecisas, justamente debido a la precipitación rápida y simultánea de $Mn(OH)_2$.

La última sección de la curva (D), corresponde a una solución de KOH.

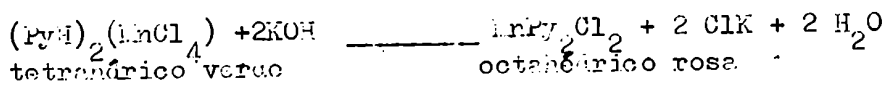
La gráfica de dpH/dV en función de V, pone de relieve en forma clara los distintos pasos que hemos señalado con dos máximos bien netos en las zonas de equivalencia. Asimismo se puede observar que la meseta que corresponde a la etapa BC de la titulación muestra poca constancia, por causa de la precipitación mencionada. El comportamiento del sistema durante la titulación responde al cálculo previsible, pero sólo dentro de un rango de concentraciones razonables. En general, para valores mayores de 1 molar, el pH inicial medido difiere del calculado.

En párrafos precedentes se ha mencionado el hecho de que se trata de soluciones siruposas, debido al alto peso molecular del soluto, y que sobrepasando cierto valor de la concentración, no pueden ser tituladas según el esquema antedicho, ya que se descomponen con abundante precipitación al primer agregado de álcali.

Este comportamiento conduce a curvas de una sola etapa (fig.5) completamente análogas, formalmente a las que hemos obtenido añadiendo solución de HOK 0,1 molar a soluciones de $MnPy_2Cl_2$ y $MnPy_2Br_2$ 0,005 M. Este paralelo que señalamos, sirve para confirmar el esquema que proponemos para ese hecho, en oposición a la interpretación acordada al mismo por Fyfe (5).

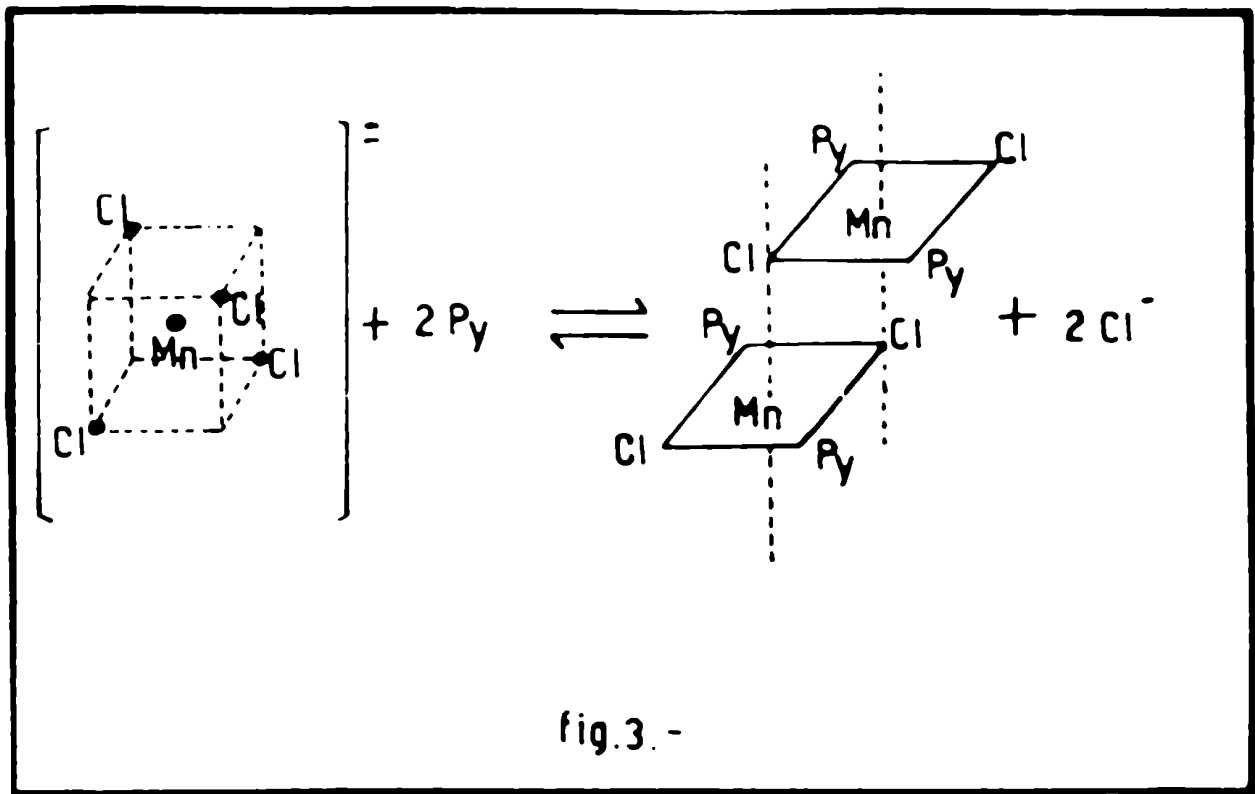
Este autor propone la precipitación de una sal potásica rosa del ácido $H_2MnPy_2Cl_4$ (verde) por neutralización directa a altas concentraciones molares con KOH 5Molar. Describe asimismo su composición y análisis que conduce a la fórmula $K_2MnPy_2Cl_4$.

Nosotros repetimos el trabajo en detalle y en ningún caso se obtuvo la sal de potasio citada. Esta sustancia no pudo ser hallada ni aún concentrando soluciones acuosas saturadas del ácido de Fyfe $(\text{InPy}_2\text{Cl}_4)$ (verde) y KCl en proporción estequiométrica (1:2) molar. Ambas sustancias cristalizan en todos los casos por separado, hecho fácilmente comprobable a simple vista, si bien el $\text{H}_2\text{InPy}_2\text{Cl}_4$ (para nosotros $(\text{PyH})_2(\text{InCl}_4)$) se descompone por sustitución de iones Cl^- por H_2O como ligando con pérdida de HCl y formación de $\text{PyH}(\text{InCl}_3, \text{H}_2\text{O})$ rosado. En realidad a altas concentraciones del soluto (entre 3-5 molar) y entre pH 2,7 -3,7, la titulación con KOH 5 molar conduce a la precipitación del complejo InPy_2Cl_2 con piridina ligada según pudimos probar. El esquema que proponemos es:



En él se establece el equilibrio competitivo entre ligandos piridina y ión Cl^- que definen en este caso estructuras tetra u octahédricas de alto spin.-

El añadido de KOH concentrado libera gran cantidad de base piridina lo que lleva a la siguiente reacción hacia la derecha. (fig.3).



La identidad de la sustancia precipitada fué determinada por análisis químico y de difracción de rayos X (Debye- Scherrer). En este último caso el espectro obtenido resultó idéntico al del $MnPy_2Cl_2$ obtenido por síntesis directa.

Además del precipitado rosa, (obsérvese el hecho de que el ión $MnCl_4^{-2}$ es verde), por redisolución en etanol se pudo aislar un insoluble blanco cristalino que contenía potasio.-

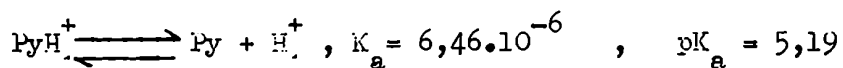
El complejo $(PyH)_2(MnBr_4)$ verde amarillento ofrece un comportamiento en un todo similar para soluciones concentradas 3 molar. En este caso , el producto obtenido fué el $MnPy_2Br_2$ rosa y la curva es prácticamente idéntica a la del $(PyH)_2(MnCl_4)$ que ya ha sido comentada.

Respecto del complejo $PyH(MnCl_3, H_2O)$, sólo se estudió su comportamiento en soluciones de concentraciones de hasta 1 molar, obteniéndose curvas con dos etapas absolutamente iguales a las mencionadas al comienzo y con iguales conclusiones.

Lang y Millet (12) han obtenido para una serie de compuestos del mismo tipo, que también hemos preparado, resultados análogos a los nuestros. También Maldini y Sacco (21) informan de curvas obtenidas por titulación de sales del tipo $[P(C_6H_5)_3H]_2(MnX_4)$ con $X = Br, I, Cl$ en solución acetónica con NaOH alcohólico. La forma de las curvas y el comportamiento general nos lleva a conclusiones semejantes para ellas.-

Cálculos.-

Se efectúan en base a considerar total la disociación en iones X^- , $Mn(H_2O)_6^{++}$ y pyH_4^+ para las sales de piridinio del tipo $(PyH)_2(MnX_4)$. Por lo tanto el pH en el punto A de la figura 4, es decir al comienzo de la titulación, vendrá dado por la ecuación : $pH = pK_a - \log c$, que define el comportamiento de un ácido débil (ión PyH_4^+ en este caso).



Se puede observar (fig.4) que existe concordancia entre el punto de semi-neutralización hallado correspondiente al equilibrio de las dos formas piridina y piridinio a concentraciones iguales , y el valor teórico calculado para él:

$$pH = pK_a + \log \frac{(Py)}{(PyH_4^+)} ; \text{ para } \frac{(Py)}{(PyH_4^+)} = 1 \quad pH = pK_a = 5,19$$

El punto equivalente E, que no se alcanza según ya se ha explicado, coincidirá

con el correspondiente a una solución 0,066 M de piridina.

$$pH = pK_w + pK_a + \log c = 7 + 2,595 - 0,588 = 9 \text{ (punto equiv.)}$$

Sustancia	M	gr/ml	pH teórico	pH hallado	Vol. KOH
(PyH) ₂ (InCl ₄)	0,06	0,235/10ml	2,595 + 0,443 = 3,04	4,0	0,05
"	0,1	0,715/10ml	2,595 + 0,3495 = 2,94	3,0	0,1
"	0,5	3,572/20ml	2,595 + 0 = 2,59	2,5	0,5
"	1	7,144/20ml	2,595 - 0,15 = 2,445	2,3	1
"	5	35,72/20ml	2,595 - 0,5 = 2,1	1	5
(PyH) ₂ (InBr ₄)	0,1	1,071/20ml	2,94	2,9	0,1
"	0,5	5,346/20ml	2,59	2,5	0,5
"	1	10,69/20ml	2,44	2,1	1
"	5	26,7/10ml	2,1	-	5
PyH(InCl ₃ ,H ₂ O)	0,1	0,518/20ml	2,595 + 0,5 = 3,095	3,2	0,1
"	0,5	2,59/20ml	2,595 + 0,301 = 2,89	2,9	0,5

Las curvas a diferentes diluciones son formalmente iguales a la ilustrada en la Figura 4 (pertenece al (PyH)₂InCl₄ 0,1 molar), con la sola diferencia del pH inicial.- Carece pues de interés su reproducción, ya que las consideraciones son entodo análogas a las ya expresadas.-

Titulación de soluciones concentradas de (PyH)₂InCl₄.

Se empleó una solución 5 molar del complejo (35,72/20ml) con un pH inicial del orden indicado en tabla.

El gráfico indica una meseta AB que corresponde a la separación del InPy₂Cl₂ según el mecanismo señalado al comienzo del capítulo, y que va acompañado de un lento aumento del pH; entre B y C en cambio, la variación es brusca pues se trata de una solución de KOH concentrada. Figura 5.-

fig. 4.- Curva tipo. Complejos $[MnX_4](PyH)_2$ (sol. dil.)

Titulación de $[MnCl_4](PyH)_2$ 0,1 M con KOH 0,1

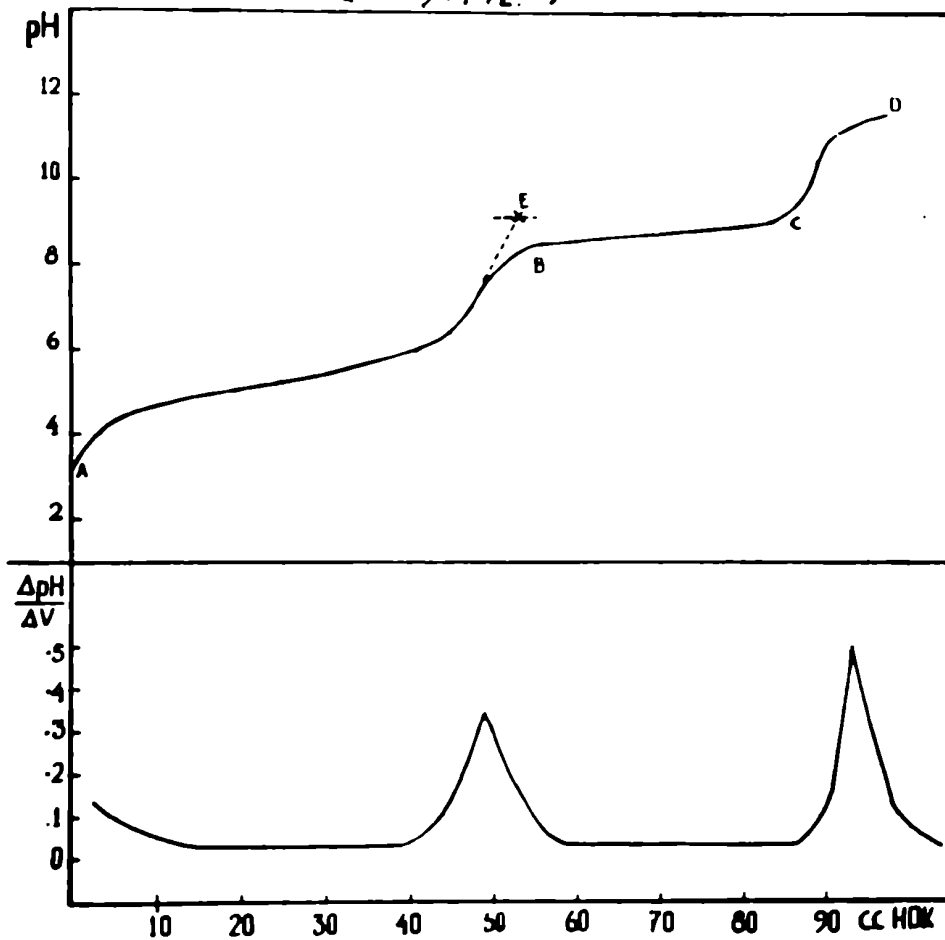
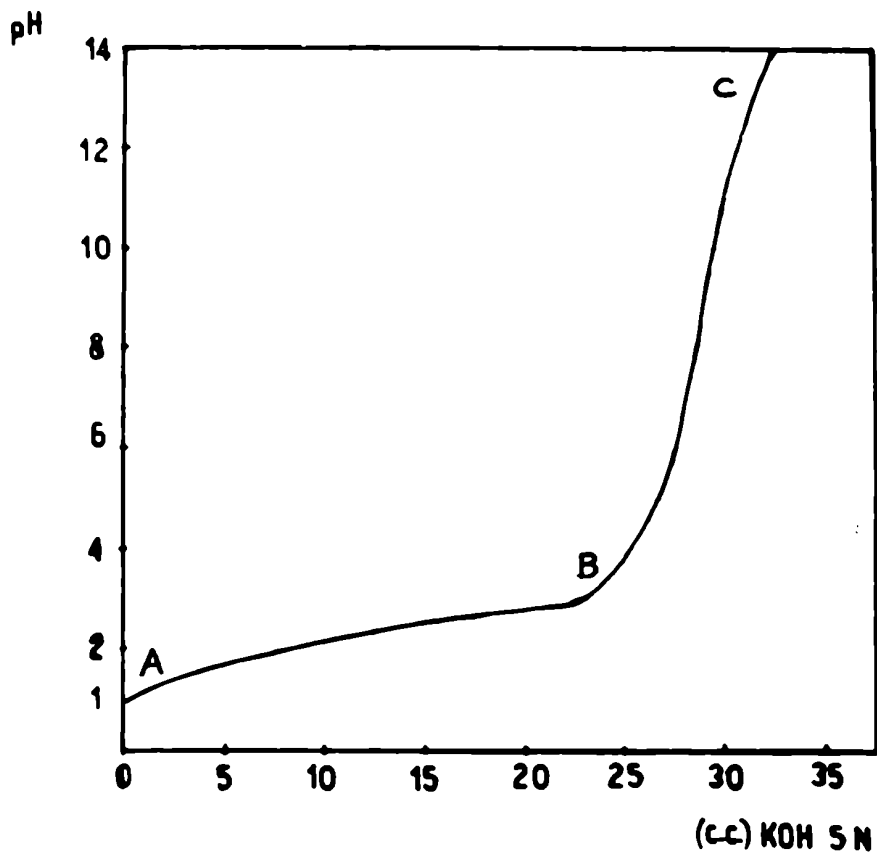


fig. 5.- Curva tipo. Solución concentrada 5M de complejos $[MnX_4](PyH)_2$.



La curva resulta idéntica para soluciones de $X = Cl, Br$, y por lo tanto el proceso se ilustra sólo con la correspondiente al $(Py)_2MnCl_4$ 5 molar. El agregado de solución de KOH 5 N, se realizó de a dos mililitros por vez obteniéndose antes del punto B donde finaliza la precipitación, saltos de pH del orden de 0,2-0,3 unidades por cada agregado.-

Titulaciones de soluciones diluidas de $(Py)_2MnX_2$.-

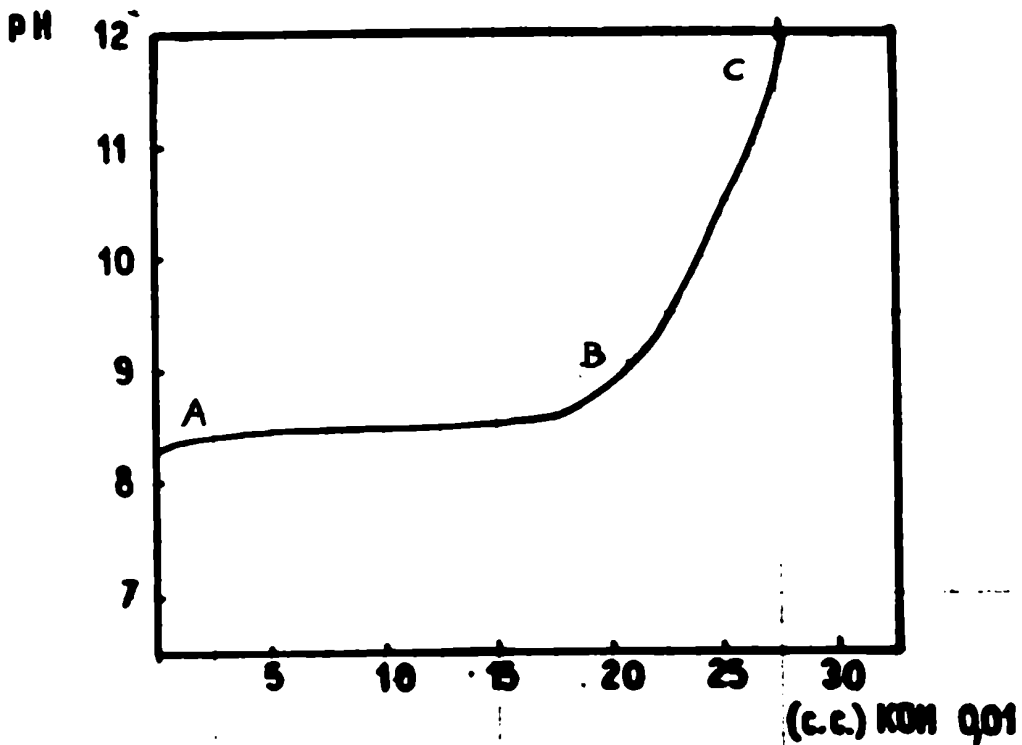
Se intentó seguir potenciométricamente el comportamiento de estos complejos en solución mediante un par de titulaciones de sus soluciones 0,005 molar.

Estas sustancias están fuertemente hidrolizadas y en consecuencia existe una gran cantidad de piridina libre que confiere marcada alcalinidad al medio. Así, el agregado de solución de KOH permite definir una curva con una sola etapa (Figura 6). La zona AB corresponde a la precipitación del $Mn(OH)_2$ que se oxida rápidamente. Estas soluciones son inestables y en poco tiempo precipitan en forma espontánea el Mn^{++} como gel hidratado.-

Sustancia	Mol.	pH teórico	pH encontrado
$(Py)_2MnCl_2$	$5 \cdot 10^{-3}$	8,596	8,3
$(Py)_2MnBr_2$	$5 \cdot 10^{-3}$	8,596	8,12

Volumen empleado: 20 ml.

Fig. 6.- $Cl_2Mn Py_2$ 0,005 M.



Espectrofotometría de Infrarrojo.-

Su empleo en el estudio de complejos de Manganeso bivalente con piridina.

El empleo de la espectrofotometría de I.R. en el estudio de complejos de manganeso bivalente con piridina, nos ha permitido decidir en forma definitiva sobre la naturaleza de los mismos. Esta técnica se ha usado en el presente trabajo, como método de diferenciación entre el grupo piridina coordinado y el catión piridinio (PyH^+).-

Existe una sustancial diferencia entre el espectro de la piridina coordinada con metales de transición y el espectro del ión piridinio.

En forma cualitativa, la piridina coordinada se puede distinguir fácilmente de la piridina libre por la presencia de una banda débil entre 1235 y 1250 cm^{-1} ; por un corrimiento de la banda fuerte 1578 cm^{-1} hasta 1600 cm^{-1} , y por corrimientos de las bandas 601 cm^{-1} a 625 cm^{-1} y 403 cm^{-1} a 420 cm^{-1} . En cuanto al ión piridinio, comparando su espectro con el de otros complejos de piridina, se puede observar la presencia de bandas intensas que aparecen en 2800, 1640, 1540, 1327 y 1250 cm^{-1} , y que no existen en el espectro de la piridina.

Complejos con piridina ligada.-

La piridina presenta simetría C_{2v} , y en su comportamiento vibracional, muestra una gran semejanza con el benceno, y el cambio de un N: por un grupo C-H en la transición de uno a otro, no modifica las vibraciones de anillo, si bien las pertenecientes a H-C sufren un corrimiento hacia frecuencias más bajas.-

La molécula de piridina presenta 27 frecuencias fundamentales, distribuidas en cuatro clases de simetría, según teoría de grupos. Tendremos así $10a_1 + 9b_1 + 3a_2 + 5b_2$. De estas cuatro clases sólo las a_1 , b_1 , y b_2 dan absorciones activas, pues las $3a_2$, son inactivas al IR.

La clase A, incluye la totalidad de las vibraciones simétricas con frecuencias permitidas tanto en el Raman como en el infrarrojo. La clase B_1 y B_2 comprende vibraciones antisimétricas en el plano de la molécula y fuera de él respectivamente.-

Las posiciones de las principales bandas infrarrojas observadas en espectros de complejos con piridina coordinada se dan en tabla adjunta.-

Cada banda en el espectro de la piridina libre se reproduce con sólo pe-

queños corrimientos o desdoblamientos en el espectro de los complejos de piridina ligada. En una primera aproximación podemos afirmar que las vibraciones de la piridina ligada a un átomo pesado, no incluyen las del enlace Met—N: , y por ello será posible describir y asignar bandas en términos de vibraciones correspondientes de piridina libre, usando la notación de Kline y Turkevich (22) y los valores tipo de Wilmshurst y Bernstein (23) (ver (18)).-

Entre 990 y 1217 cm^{-1} hay un grupo de cinco bandas fuertes en el espectro de la piridina y luego un vacío hasta 1436 cm^{-1} . En el espectro de piridina coordinada, vuelve a aparecer el mismo grupo de bandas, a veces con algún ligero desdoblamiento y además una nueva banda entre mediana y débil en $1235-1250\text{ cm}^{-1}$. Greenwood y Wade (17) asignan un corrimiento hacia la zona de mayores frecuencias para todo este grupo de bandas, cuando la piridina está ligada. Gill y colaboradores (18), consideran que la banda de 1240 cm^{-1} no puede ser una frecuencia metal - ligando, pues no se la espera cerca de ese valor. La piridina presenta bandas débiles en 1350 y 1372 cm^{-1} que a veces es posible observar aunque extremadamente débiles, en el espectro de piridina coordinada.

En el espectro de la base libre, hay cuatro bandas a 1570 (d), 1578 (f), 1593 , y 1627 (d) cm^{-1} . La frecuencia 1593 cm^{-1} es una banda combinada que no aparece en la piridina coordinada; la 1627 cm^{-1} también es una banda combinada pero aparece aunque en general con intensidad reducida en el espectro de complejos. La banda débil 1570 cm^{-1} se repite en el espectro de piridina coordinada pero la fuerte en 1578 cm^{-1} sufre un corrimiento hasta 1600 cm^{-1} para piridina ligante .

En general hay pocos cambios sistemáticos en las posiciones de las bandas, cuando se modifica la masa, la electronegatividad o la valencia del átomo central o con cambios en los otros ligandos.

Para la serie de complejos tipo MnPy_2X_2 octaédricos, hay un corrimiento a las posiciones de 625 y 420 cm^{-1} que para la piridina libre se hallan en 601 y 403 cm^{-1} respectivamente. Las frecuencias de estas bandas aumenta a medida que el radio iónico del metal disminuye, lo que hace aumentar su potencial iónico y por ende su poder polarizante sobre el ligando.

La gran similitud en el espectro, cuando la piridina está coordinada a una amplia gama de iones metálicos (Fe^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2}) apoya

la igualdad de densidad electrónica sobre el anillo en estos complejos, que se atribuye presuntivamente a un " enlace por retorno " desde el metal sobre el ligando, con empleo de electrones no enlazantes del metal.

En realidad, no hay evidencia positiva de que este mecanismo de enlace aparezca en los complejos de piridina, pero su uso como modelo permite interpretar cualitativamente mejor los espectros de IR en algunas de sus características.-

Salas de piridinio.-

El espectro infrarrojo de las sales de piridinio es marcadamente diferente del de cualquier otro tipo de complejo conteniendo el grupo piridina coordinado.

Aunque el ión mantiene la misma simetría C_{2v} de la piridina, la presencia de un átomo mas de hidrógeno sobre el nitrógeno aumenta el número de modos de vibración hasta treinta.

Las sales de piridinio tienen frecuencias de estiramiento N-H simétricas cerca de 3200 cm^{-1} . Por debajo de 2000 cm^{-1} , las principales diferencias entre los espectros de piridina y piridinio son los siguientes; las bandas en 1540 , 1327 , 1295 y 1250 cm^{-1} que se han hallado para el fluoborato de piridinio no aparecen en el espectro de piridina ligada. La intensidad de estas bandas se reduce considerablemente reemplazando el H por deuterio en la unión con el nitrógeno, lo que indica que deben provenir de la deformación y combinación de modos de vibración de la unión N-H.

Todos ellos presentan un amplio desdoblamiento. Hay una banda fuerte en 1640 cm^{-1} que no se altera por deuteración de la base (pyH ---pyD) y otra en 1600 cm^{-1} que se desdoble y disminuye sensiblemente su intensidad, lo que permite asignarla a un modo N-H. En 1490 cm^{-1} se observa un incremento de intensidad respecto a la banda correspondiente a piridina ligada que aparece en 1480 cm^{-1} .

Entre 1100 y 650 cm^{-1} , el espectro de las sales de piridinio es sensiblemente mas complicado que el de los complejos de piridina. El hecho se explica, dado que, esta región del espectro es la que corresponde a las frecuencias C-H fuera y dentro del plano molecular, y la presencia de un enlace N-H aumentará el número de vibraciones que aparecerán en esta región.

En las tablas adjuntas para sales de piridinio y complejos de piridina se resumen los valores asignados a las bandas de las sustancias obtenidas y en base a las cuales se las identificó funcionalmente (Tablas 1 y 2).

TABLA N° 1, COMPLEJOS DE PIRIDINA.

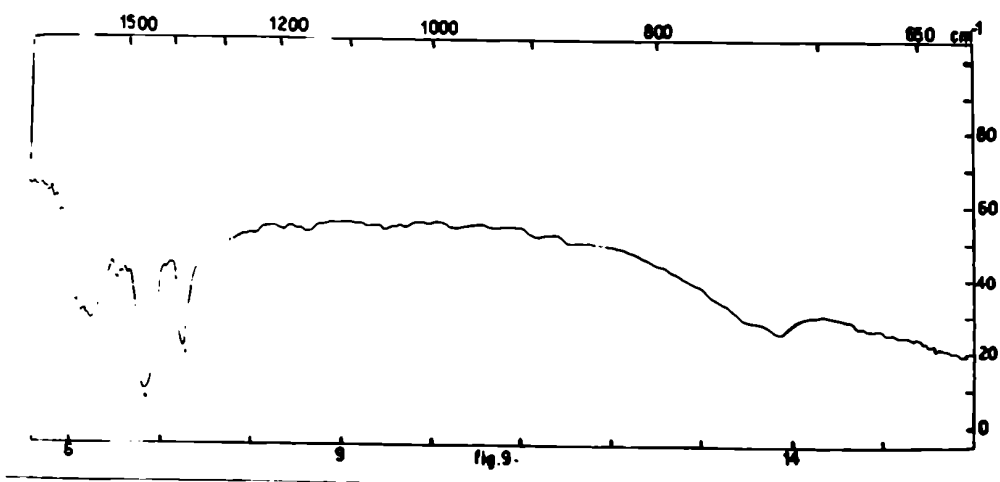
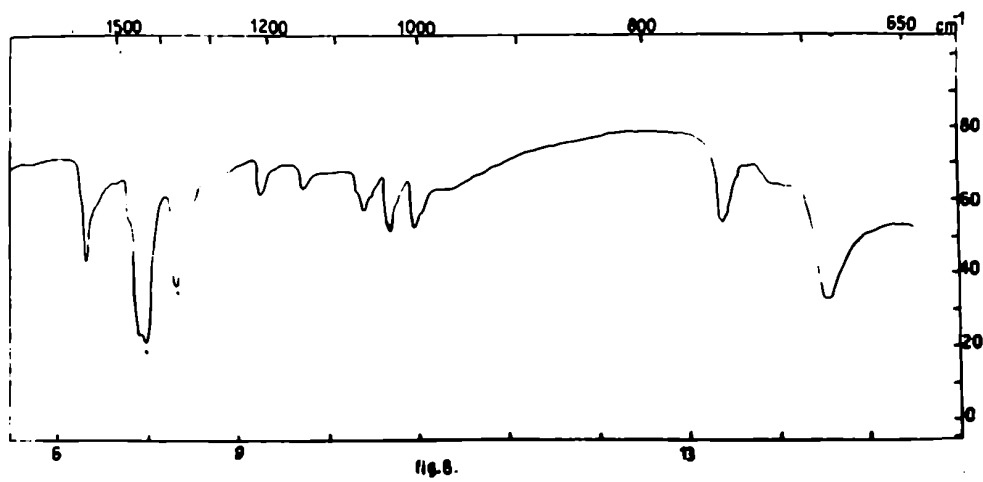
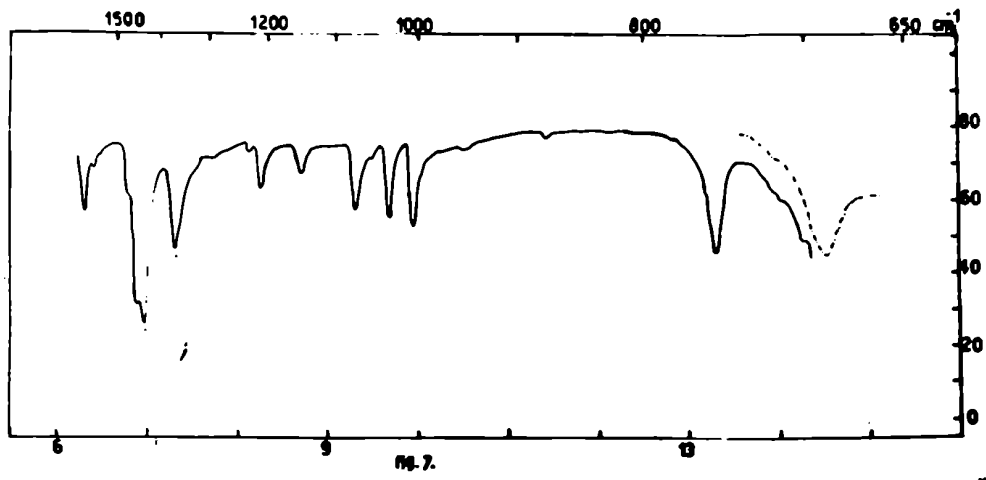
SUSTANCIA	1+6b ó 6a+12	1+6a	8a	9b	19a	9a	15	18a	12	1	4	11		
Piridina	1627	1593	1578	1570	1478	1217	1145	1067	1031	991	747	700	FIG N° 7	
Mnpv ₂ Cl ₂	-	-	1587 (f)	-	-	1212	1149 (m)	1075 (f)	1034 (f)	1005 (f)	751 (f)	687	FIG N° 7	
Mnpv ₂ Br ₂	-	-	1585	-	-	1212	1145	1064	1033	1005	746	687	FIG N° 8	
(pvh) ₂ (MnCl ₄) + HOK 5M -rosa-	-	-	1575 1600	-	1488	1237 (d)	1227	1156 (m)	1082 (f)	1040 (f)	1011 (f)	754 (f)	692	FIG N° 10
Idem anterior recristo. de EtOH 2 veces	-	-	1597	-	-	-	n o	a b s o r b e	-	-	-	-	FIG N° 9	
Mnpv ₂ Cl ₂ · 2 H ₂ O	-	-	1585	-	-	1212	1146	1072	1033	1005	750	688	FIG N° 7	

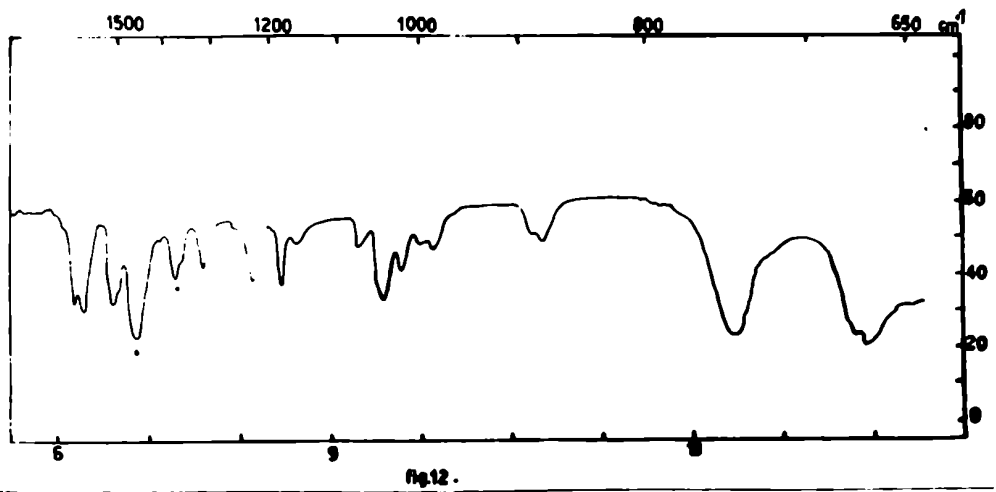
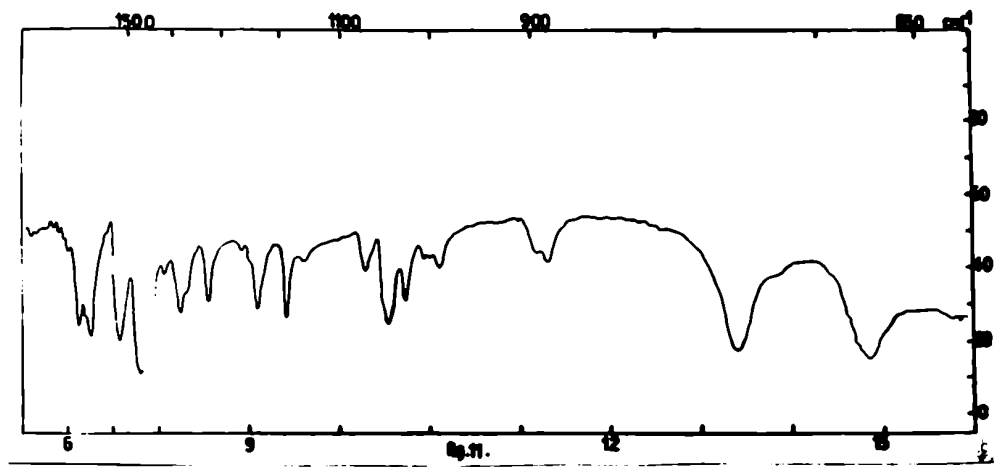
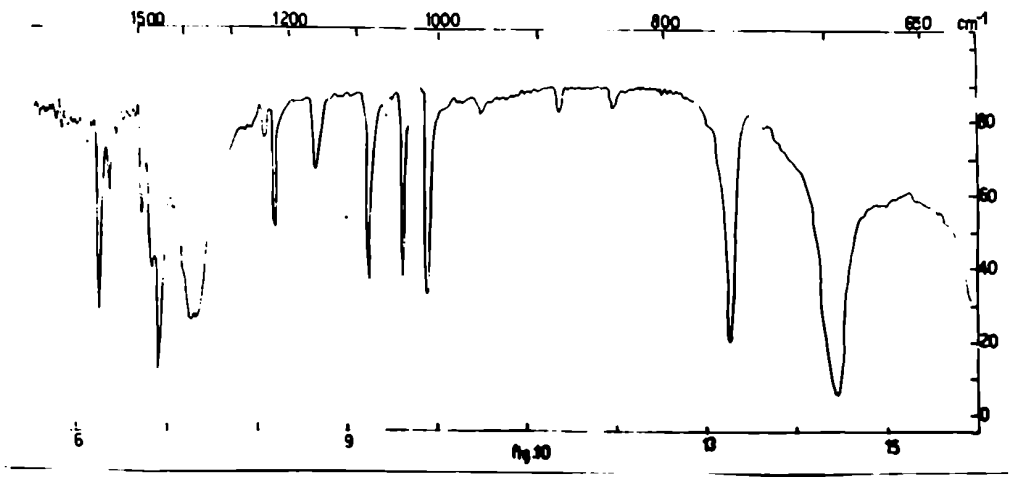
Valores adjudicados por comparación. (cm⁻¹)

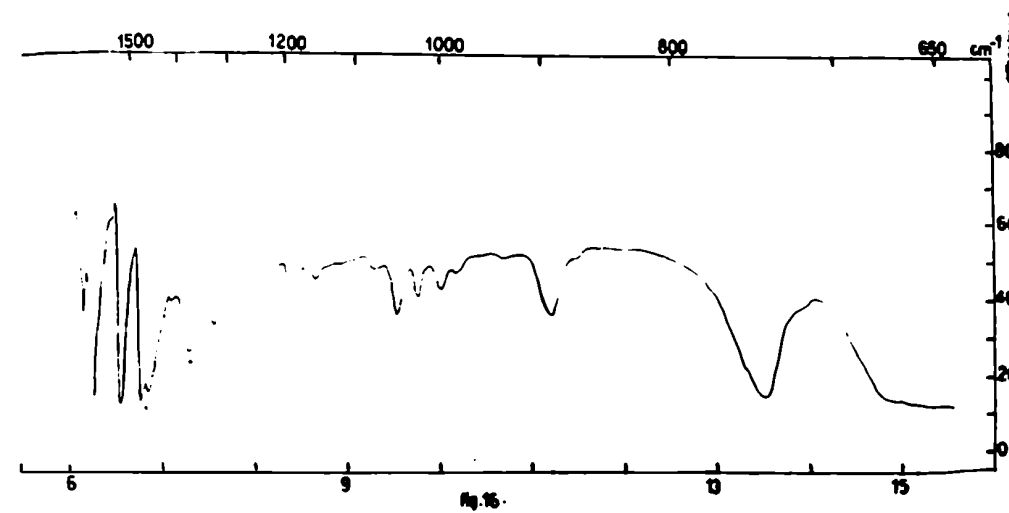
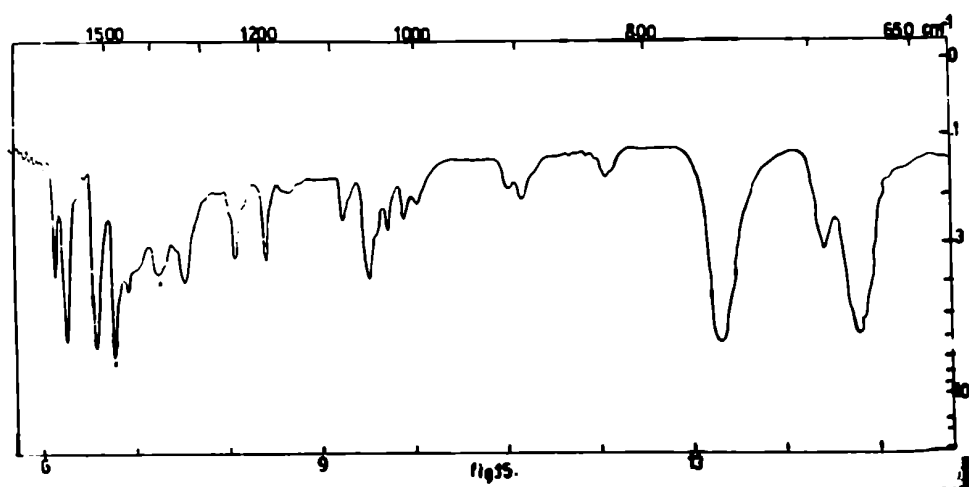
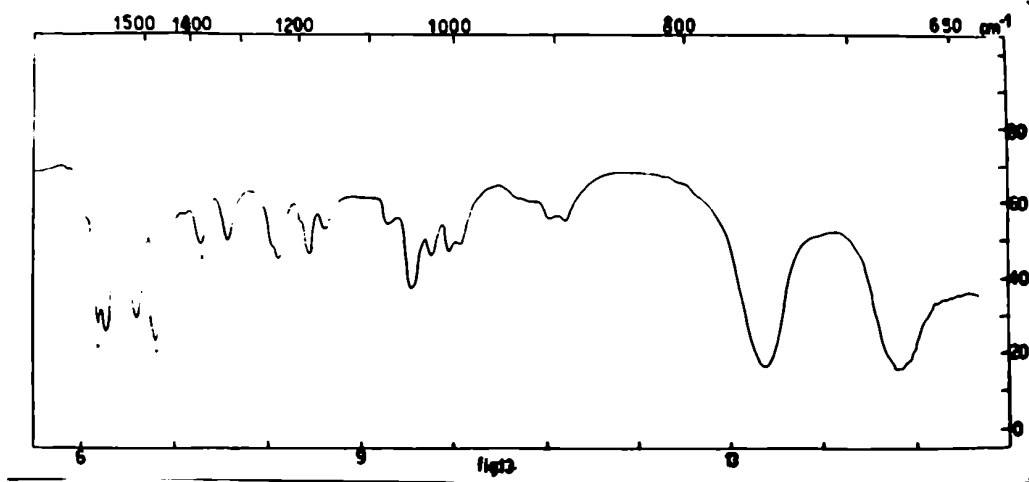
f = fuerte ; d = débil ; m = mediana ; l = inflexión

SUSTANCIA	1+6b ó 6a+12	1+6a	8a	8b	1	12	1	4	11	FIG. 1								
(pyH) ₂ MnBr ₄	1628	1615	1600	1517	1416 (d)	1349	1328	1234	1189 (f)	1076	1048 (f)	1026	990 (d)	884	746	674	FIG. 1	
Mnpy ₂ Cl ₂ +HCl	1628		1600	1522			1326	1239	1190	1082	1051	1029	996	885	827	749	675	FIG. 1
(pyH) ₂ MnBr ₄ medio acetona.		1618	1590	1513			1316 (f)	1228	1183 (f)	1072	1043 (f)	1022	985 (d)	881 (m)	741	669	FIG. 1	
(pyH)MnCl ₃ (H ₂)	1628		1592	1524			1321	1234 (f)	1189 (f)	1075	1048 (f)	1024	990 (d)	892 (f)	740 (f)		FIG. 1	
MnO ₂ +BrH + py complejo rojo	1620		1592 (f)	1520			1328	1236	1184 (f)	1051	1027	1027	991	913	746	675	FIG. 1	
(MnCl ₅ H ₂ O)(pyH) ₂ MnCl ₃ ,pyHCl de Lang y Millet	1628	1600 (f)		1522 (f)			1324 (f)	1236	1191	1080	1050	1027	1000	896	855	740	670	FIG. 1
MnCl ₂ , pyHCl (Lang y Millet)	1628	1600		1527			1328	1240	1194 (f)	1052	1027 (f)	1027	1001 985	896 (f)	740	673,4	FIG. 1	
MnCl ₂ +HCl+ py medio acetona	1621		1597	1517 (f)			1321 (m)	1231 (f)	1183	1075	1046 (f)	1024	1002	892 (d)	748	675	FIG. 1	
MnO ₂ + HCl(l)+py exceso ppdo verde cromático fluorescente	1623	1603		1527 (f)			1335	1247 (f)	1196 (m)	1081	1051	1023	1004	928	751	678	FIG. 2	

f = fuerte ; d = débil ; m = mediano ; i = inflexión.







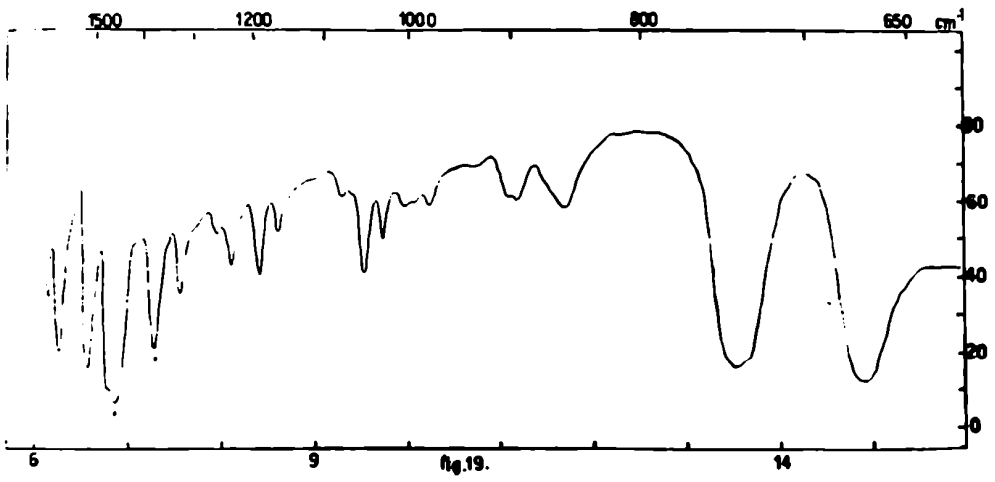
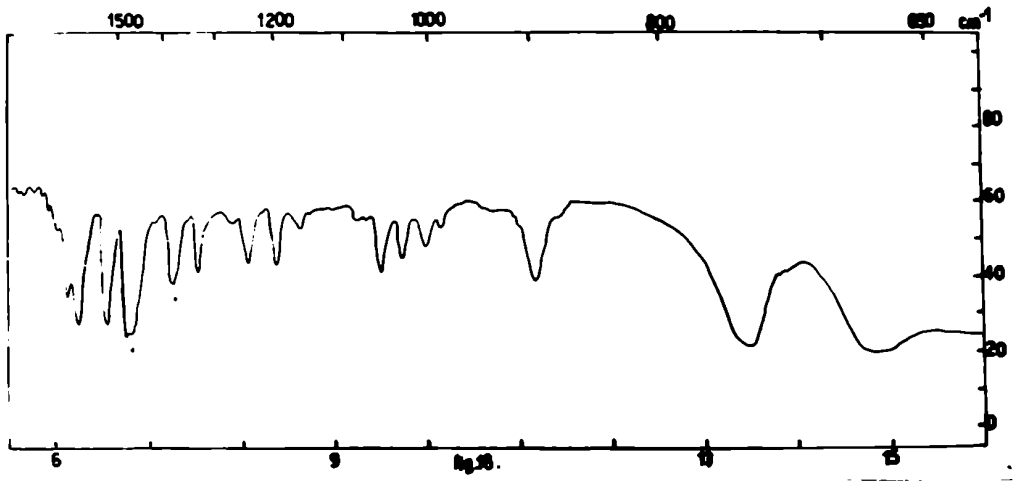
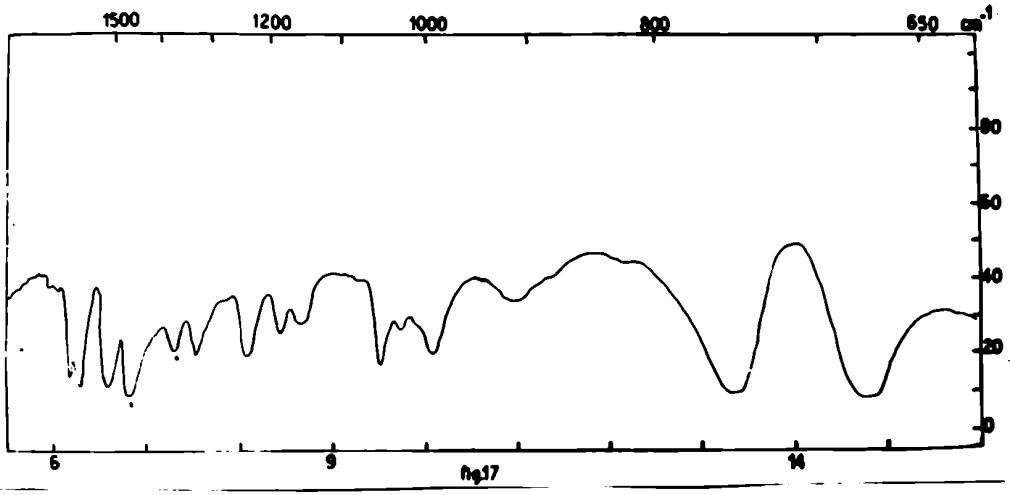
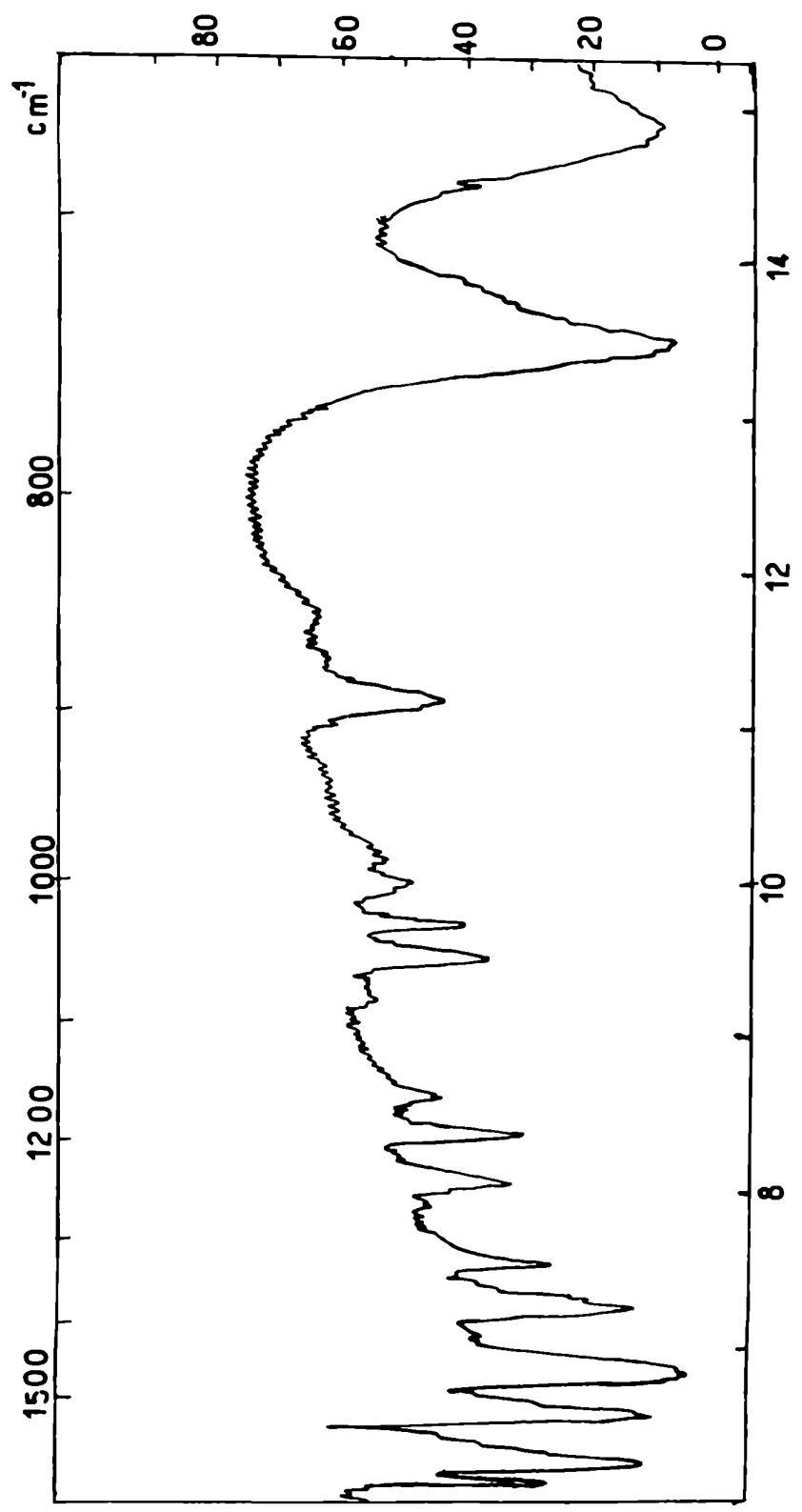


FIGURA 14



Parte Experimental:

Se empleó un espectrofotómetro de infrarrojo Beckman IR-5, con óptica de Cloruro de sodio, que abarca la zona comprendida entre 4000 y 650 cm^{-1} .

Los espectros infrarrojos fueron tomados en todos los casos sobre muestras sólidas; suspendidas en estado de fina división en parafina líquida (nujol).-

=====

Determinaciones polarográficas sobre halocomplejos de Manganeso bivalente con piridina.-

La polarografía , como técnica instrumental analítica, ha hallado en los últimos años, un extenso campo de aplicación, en el estudio de los complejos inorgánicos.

La obtención de curvas polarográficas (intensidad en función de potencial aplicado) de iones complejos pero susceptibles de ser reducidos en solución dentro de un cierto gradiente de potenciales, ha permitido calcular el número de coordinación de los cationes metálicos así como el valor de sus constantes de formación.

El método exige que la solución sea de tal naturaleza , que la velocidad de la reacción electroódica, esté definido exclusivamente por el transporte de los iones hacia los electrodos por difusión, esto es, debido a las diferencias de concentración entre distintos puntos de la solución,-

La posible componente de migración eléctrica por acción del campo entre los electrodos se hace nula mediante el agregado de un electrolito soporte indiferente (es decir que no se oxida ni reduce en el rango de potenciales empleado), en tanto que el posible efecto de transporte por convección se elimina manteniendo la solución inmóvil.

El análisis mínimo de las curvas polarográficas nos muestra en general tres zonas bien definidas que pueden repetirse varias veces a lo largo de una misma curva. Una primera etapa casi paralela al eje de abscisas (potenciales negativos crecientes); en este tramo no pasa corriente, pues no se ha llegado aún al potencial de descarga mínimo para el ión a investigar; la segunda parte o rama ascendente de la curva en la cual el potencial y la corriente circulante se mantienen en la relación de la ley de Ohm $I = E - E^0 / R$ y los iones se descargan rápidamente; y finalmente la tercera etapa o meseta final, marca la polarización del electrodo gotero y , por lo tanto, la corriente se hace estacionaria.

Estas curvas pueden proveernos utilísima información cuantitativa , a través de la conocida ecuación de Ilkovic, que vincula intensidad de corriente de difusión, con la concentración de la sustancia .- $I_d = kc$.

En el estudio de complejos metálicos en solución, el posible análisis cuantitativo exige la condición termodinámica de reversibilidad de la onda.

Si esta condición de reversibilidad se cumple, la aplicación de la ecuación de Nernst modificada nos dará valores para K (cte. de formación del complejo) y para el número de ligandos por ión metálico, así como también valores de la carga de este.

En el estudio de las curvas polarográficas comunes, el potencial del electrodo gotero está dado por la conocida expresión general:

$$E_g = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{k_{ox}}{k_{red}} - \frac{0,059}{n} \log \frac{i - i_{da}}{i_d - i}$$

donde k_{ox} y k_{red} provienen de la ecuación de Ilkovic.

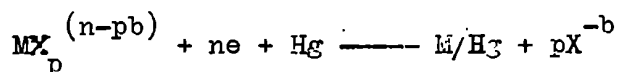
Para $i_{da} = 0$ la ecuación se define una onda catódica (reducción)

" $i_d = 0$ " " " " " " " " anódica (oxidación)

El potencial de media onda $E_{\frac{1}{2}}$ aparece como igual a E_g , cuando $i = i_{da}/2$ o $i = i_d/2$, en cuyo caso valdrá $E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log k_{ox}/k_{red}$

En general podemos decir que estos potenciales de media onda son corridos hacia valores mas negativos al formarse un complejo sobre el ión metálico reducible.

El mecanismo general de descarga de un ión complejo, es:



En este caso, la ecuación de Nernst para el potencial del electrodo gotero donde se verifica la descarga del complejo, toma la forma:

$$E_g = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log K \frac{k_{M.lig}}{k_M} - X \frac{0,059}{n} \log (lig) - \frac{0,059}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

El potencial de media onda viene dado por :

$$E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log K \frac{k_{M.lig}}{k_M} - X \frac{0,059}{n} \log (lig)$$

por lo tanto la ecuación final puede tomar la forma abreviada :

$$E_g = E_{\frac{1}{2}} - \frac{0,059}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

Esta ecuación sólo es válida en el caso de que se cumpla la condición de reversibilidad antes mencionada. Si representamos gráficamente $\log \frac{i}{i_d - i}$ en función de E se obtiene una recta cuya pendiente debe valer $0,059/n$ y cuya intersección con abscisas determina $E_{\frac{1}{2}}$. Si la curva no es reversible esto no se cumple, y es criterio definitivo de diagnostico/

Si la curva resulta reversible, el gráfico de $E_{1/2}$ en función de $\log(\text{lig})$ nos da una recta de pendiente $-X 0,059/n$, de donde puedo obtener el número de ligantes unidos al ión central.

Por otro lado, la diferencia entre el valor del $E_{1/2}$ para un ión simple y el valor para el mismo complejo, nos vincula la constante del complejo con la concentración de ligante presente (24)(25).

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0,059}{n} \log K - X \frac{0,059}{n} \log(\text{lig})$$

Otro criterio de reversibilidad que hemos aplicado, viene dado por la diferencia de los potenciales de cuarto y tres cuartos de onda, que pueden estimarse directamente de la curva.

$$E_{1/4} = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{3}, \quad E_{3/4} = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \log 3$$

$$E_{3/4} - E_{1/4} = - \frac{0,0564}{n}$$

El signo viene determinado por el proceso (onda anódica o catódica)

Este método tiene sobre el primero la ventaja de su rapidez, si bien los resultados son menos exactos.

A veces, la velocidad de formación o de disociación de ciertos iones metálicos complejos es muy lenta. Ocurre entonces que en la reducción u oxidación de estos sobre el electrodo, aparecen otros efectos de polarización además del de concentración. En esos casos, la ecuación de la onda incluirá entre otros factores, la constante de velocidad de la etapa mas lenta en la reacción sobre el electrodo.

No existe aún un tratamiento general cuantitativo para estas curvas irreversibles, aunque algunos casos particulares (algunos complejos de Ni^{++}) han sido resueltos trabajando con iones auxiliares.

Nosotros estudiamos las curvas producidas por los complejos $(\text{PyH})_2 \text{MnCl}_4$ y $\text{MnPy}_2 \text{Cl}_2$. Ambas sustancias, dan ondas catódicas de reducción irreversibles.

Sin embargo, el comportamiento se pudo seguir cualitativamente, con el uso de soluciones de MnCl_2 , sobre las que se hicieron añadidos de Piridina, de ión Mn^{++} , y de H^+ .

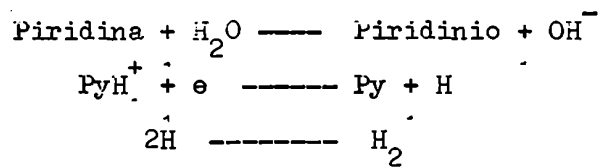
Las principales conclusiones que pueden extraerse son: que dichas soluciones contienen iones $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ que producen una onda y una corriente de difusión bien determinada en soporte de KCl. El potencial de media onda vale -1,5 v. en solución 10^{-4} Molar en Mn^{++} aunque este valor varía con el goteo.-

La corriente de difusión es función lineal de la concentración, siempre que se corrija la corriente residual.

La presencia de ácido libre interfiere con la onda de ión Mn^{++} , porque la onda de H_2 precede a la de Mn^{++} . En consecuencia, en soluciones muy ácidas no se observan ondas de ión Mn^{++} antes de la descarga de H^+ .

Cualquier agregado de ácido, provocó invariablemente un aumento de la I_d de hasta el doble de su valor para el Mn^{++} solo. Este proceso es irreversible.

Además, en el caso del complejo $(pyH)_2 MnCl_4$, la presencia del ión PyH^+ provoca la aparición de una marcada onda catalítica de ión H^+ debido a la reacción sobre el electrodo gotero.



Como este ión está en equilibrio con la base libre, el alto de la onda depende del pH. Así, no se forma onda a pH 12 o en solución de NaOH 0,1 N.

El potencial de media onda se vuelve mas negativo con un aumento del pH.

Se ha informado de valores de $E_{1/2}$ para soluciones conteniendo 0,001 Moles de ClH y un soporte de ClK 0,1 M (pH=2,9) del orden de -1,49 v, mientras que en un buffer de pH= 8,7 el $E_{1/2}$ para la onda catalítica de Piridina toma un valor de -1,8v. A un pH mayor de 6, la onda es de reducción.

La corriente es proporcional a la concentración de piridina dentro del 10% entre valores de $10^{-3}, 10^{-4}$ Molar. (25)(26).

Nosotros hemos trabajado usando como electrolito soporte ClK en concentraciones 0,1 y 4 M a 25°C. En todos los casos se purgaron las soluciones por medio de Nitrógeno muy puro, para eliminar la presencia de O_2 que, como es sabido, produce ondas de reducción que interfieren en la determinación.

Parte experimental:

$MnPy_2Cl_2$

Se empleó el criterio de reversibilidad mencionado al comienzo

$$E_{3/4} - E_{1/4} = - \frac{0,059}{n} \lg 9 = \frac{0,059}{2} \lg 9 = -0,0282 \text{ v (teórico)}$$

$$E_{3/4} = 0,756 \text{ v} ; E_{1/4} = 0,714 \text{ v} ; \text{ luego } E_{3/4} - E_{1/4} = -0,042 \text{ v. (medido)}$$

$$\Delta E = -0,0138 \text{ v (indica irreversibilidad)}$$

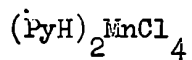
Se pesan 0,5364 gr. de MnPy_2Cl_2 ($M=284$) y disuelven a 100 ml en matraz aforado. Así, cada 0,1 ml de solución lleva 10^{-4} de Mn^{++} .

Soporte: KCl 4M.

Nº	Condiciones	Span	Inicial	Damping	Sensibil.	I_d (μA)	$E_{1/2}$	pH
1	0,1 ml sol. complejo + soporte	2,8	0,8	off	0,1 μA mm	1,95	-1,54	7,1
2	idem + 0,1ml de Mn^{++}	"	"	"	"	3,2	-1,54	7,1
3	idem + 0,1ml de HCl dil.	"	"	"	"	3,3	-1,57	5,7

El agregado de ácido provoca un corrimiento en el potencial de medaa onda del orden de los 30 milivoltios, lo que parece indicar un complejamiento por parte del ión Mn^{++} con el Cl^- añadido con pasaje de estructura octahédrica a tetrahédrica MnCl_4^{-2} . Además se observa la aparición de la onda catalítica de piridina, que modifica la pendiente de la zona de polarización del electrodo.

La solución de este complejo, tal como se comentó en otro capítulo, es inestable, y con el tiempo precipita $(\text{HO})_2\text{Mn}$, rápidamente oxidable.



Criterio de reversibilidad:

$$E_{3/4} - E_{1/4} = -0,0282 \text{ (calculado)}$$

$$E_{3/4} = 0,737 \text{ v} ; E_{1/4} = 0,685 \text{ v} \text{ y por lo tanto } E_{3/4} - E_{1/4} = 0,054 \text{ v (medido)}$$

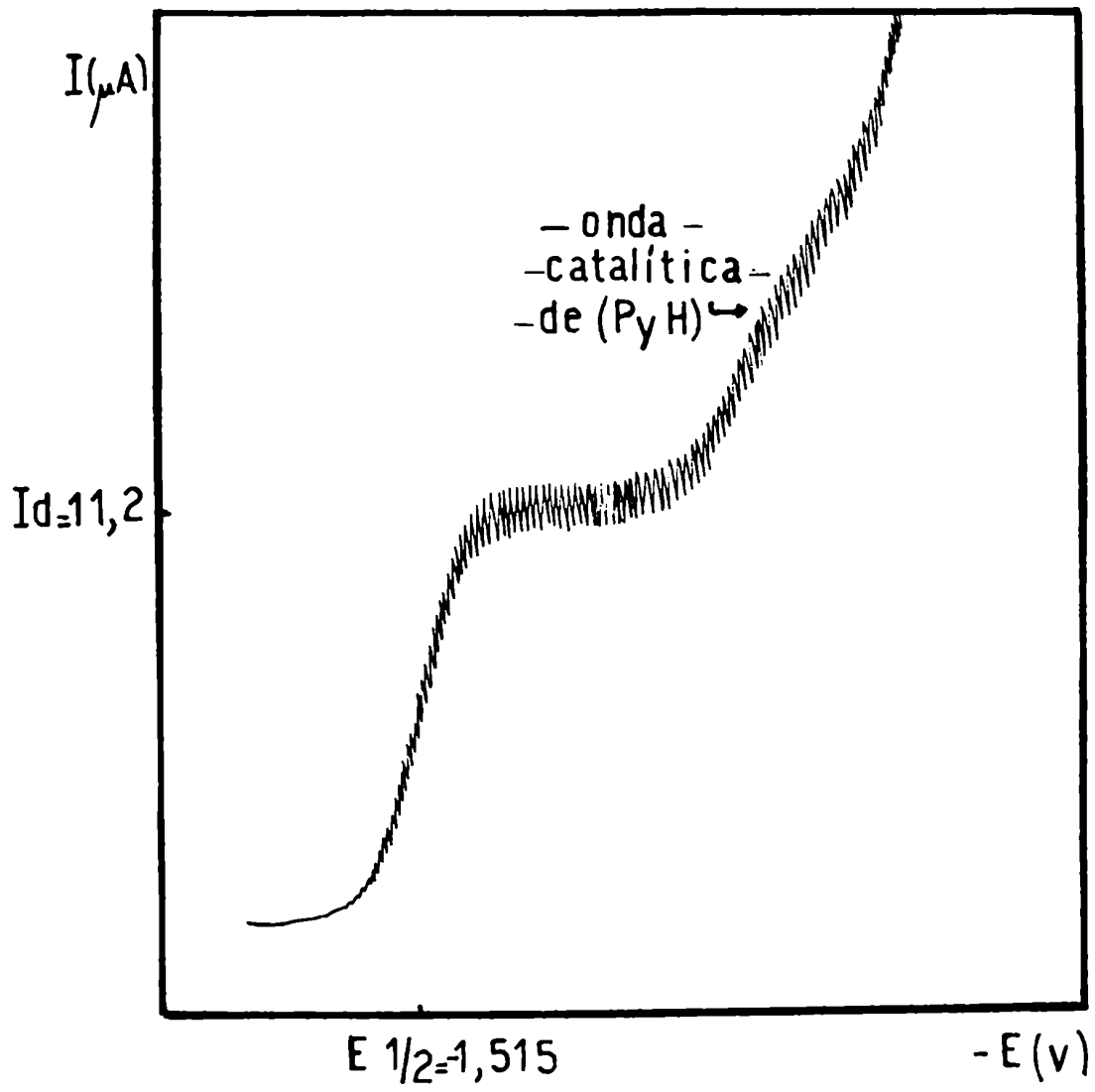
$$\Delta E = 0,024 \text{ v. (la reducción es irreversible)}$$

Se preparó solución 10^{-4} M del complejo $(\text{PyH})_2\text{MnCl}_4$ (0,0357 gr. por litro) en un soporte de ClK 0,1 M.

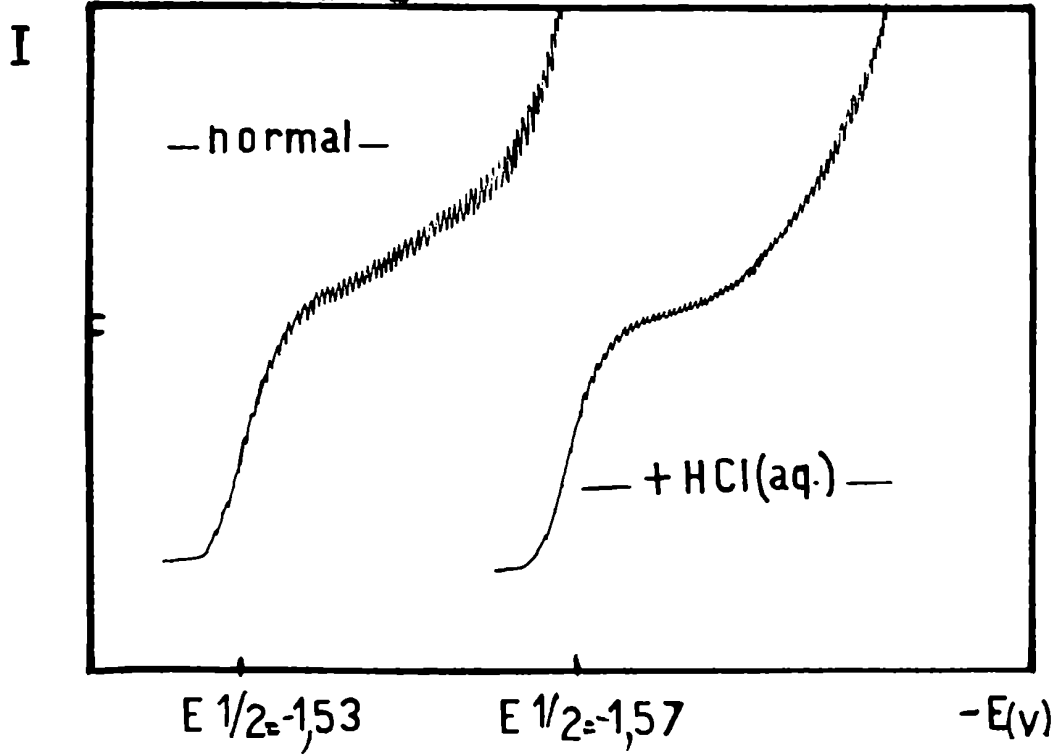
Se estudió la variación que introduce en la onda el agregado de Mn^{++} , H^+ y de piridina .

Se observa que una disminución de pH por añadido de HCl no modifica el valor de $E_{1/2}$ pero en cambio incrementa sensiblemente la I_d de la onda. Esto se explica, según vimos antes por interferencia del ión H^+ sobre la onda del Mn^{++} , pues se descarga primero. Este efecto de incremento del valor para la intensidad de difusión por agregado de ácido es constante en todas las soluciones de ión $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ según se puede apreciar en las tablas .

—(PyH)₂(MnCl₄) : 10⁻⁴ M. Soporte KCl 0,1 M.—



—MnPy₂Cl₂-Soporte KCl 0,1-M.—



siguientes. La onda catalítica de piridina se superpone a la zona de polarización. No hay corrimiento del potencial de media onda por agregado de piridina, lo que configura una evidencia de su comportamiento como no ligando.

Nº	Condiciones	Span	Inicial	Damping	Sensib.	I_d (μA)	$E_{1/2}$	pH
1	complejo 10^{-4} + soporte	2,65	0,8	1	$0,1 \frac{\mu A}{mm}$	2,5	-1,48	4,6
2	idem + 0,1 ml de Mn^{++}	"	"	"	"	3,0	-1,48	"
3	idem+ 0,2ml de Mn^{++}	"	"	"	"	4,1	-1,48	"
4	idem 3 + 0,1ml de H^+	2,6	"	"	"	6,9	-1,48	3,4
5	idem 4+ 0,1 ml de Py	"	"	"	"	6,8	-1,48	3,5

Las soluciones de ión Mn^{++} que se añadieron al complejo se prepararon disolviendo 0,590 gr. de $Cl_2Mn \cdot 4H_2O$ en 200 ml. La solución de ácido ClH agregada se preparó diluyendo por aforo a 250 ml, 0,61 ml de ClH (dens:1,189) % 37,5.

$MnCl_2 \cdot 4H_2O + KCl$ (soporte)

A título comparativo se realizan determinaciones sobre la sal pura, disuelta en agua.-

El fin perseguido era contrastar las curvas para esta solución frente a a agregados variables de ión $Mn(H_2O)_6^{++}$, de piridina y de ácido (ClH), con las halladas precedentemente para los complejos estudiados.

El resultado es concordante con el obtenido para el $(PyH)_2MnCl_4$. Las ondas son asimismo irreversibles.

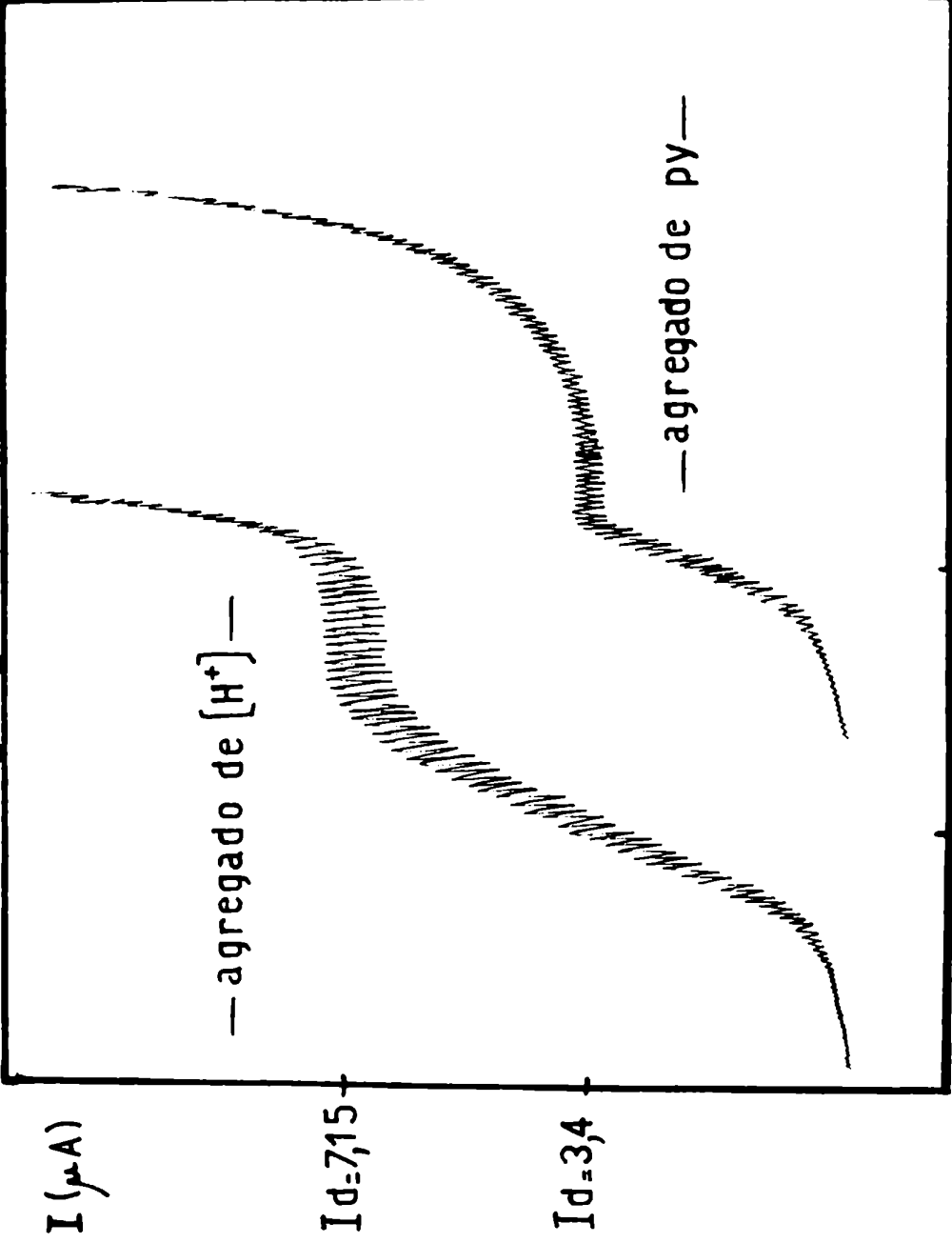
$$E_{3/4} - E_{1/4} = 0,038 \text{ v (medido)} \quad \Delta E = 0,008 \text{ v (irreversible)}$$

Sobre la onda Nº 7 se determinó el $E_{1/2}$ aproximado de la onda catalítica de piridina que cae en los -1,75 volt.

Se observa claramente que en medio ácido, el agregado de piridina provoca un corrimiento de $E_{1/2}$ hacia valores menores, y una disminución del valor de I_d . Esto indica que el ión H^+ se escarga según la catalítica de piridina y no sobre el Mn^{++} .

Todas las curvas tomadas sobre complejos del tipo de los mencionados presentaron la misma forma y comportamiento general y por ello omitimos su reproducción. Son las pertenecientes a los complejos $MnPy_2Br_2$, $(PyH)_2MnBr_4$,

— MnCl₂·4H₂O - Soporte KCl 4 M. —



I (μA)

$I_d = 7,15$

$I_d = 3,4$

$E_{1/2} = 1,55$ $E_{1/2} = 1,46$

$-E$ (V)

y $\text{PyH}(\text{MnCl}_3, \text{H}_2\text{O})$ en soluciones 10^{-4} M con un soporte de $\text{ClK } 0,1 \text{ M}$.

Nº	Condiciones	Span	Inicial	Damping	Sensib.	$I_d (\mu\text{A})$	$E_{\frac{1}{2}}$	pH
1	MnCl_2 + sop.	2,6	0,8	1	$0,1 \frac{\mu\text{A}}{\text{mm}}$	1,3	-1,48	5,9
2	idem + 0,1ml de Mn^{++}	"	"	"	"	2,2	-1,48	"
3	idem 2+ Py	"	"	"	"	"	"	6,22
4	idem 3+ H^+	"	"	"	"	3,32	"	3,9
5	MnCl_2 + H^+ + soporte	2,55	"	ofr.	"	5,3	"	3,5
6	bis	"	"	"	0,06	"	"	"
7	idem 5 + Py	"	"	"	0,1	4,8	-1,49	3,6
8	idem 7 + H^+	2,5	"	"	"	8,6	-1,5	3,3
9	0,4ml. de Mn^{++} + $\text{ClK } 4 \text{ M}$	"	"	"	"	4,8	-1,5	5,1
10	idem 9 + 0,1 ml H^+	"	"	"	"	9,0	-1,53	3,2
11	idem 10 + 0,1ml de Py	"	"	"	"	5,9	-1,49	3,26

Las determinaciones se hicieron en un polarógrafo Sargent Model XXI empleándose como electrodo de referencia el de calomel.+

Para las medidas de pH se usó un Beckman pH meter de escala expandida.-

Determinaciones conductimétricas sobre halo-complejos de Mn^{++} con piridina.

El estudio comparativo de las conductividades que presntan los halocomplejos de manganeso bivalente con piridina ligada, y como sales de piridinio, en solventes de distinta polaridad y a diluciones crecientes nos ha provisto de información sobre la naturaleza y estructura de los mismos.

En soluciones relativamente diluidas, del orden de 10^{-3} Molar, en las cuales cabe esperar una disociación casi completa para un electrolito fuerte, la mayoría de los iones presentan conductividades iónicas aproximadas a los $60 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$ a 25°C . Este es un valor general promedio que no puede ser usado con fines de cálculo estricto, pero que permite establecer cualitativamente el modo de ionización de un electrolito. Así, por ejemplo, el $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$ tiene una conductancia molar de $522,9 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$. Según lo expresado se tratará de una sal del tipo Cat-Anión_4 pues cada ión Cl^- contribuye con aproximadamente $60 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$ a la conductividad total y el aporte global de aniones es de $240 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$. Como el ión Pt^{+4} deberá hacerlo en otro tanto, puede esperarse un $\Lambda_{\text{Pt}^{+4}} = 480 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$ aproximadamente. Dado el valor real obtenido se tendrán en solución iones Cl^- y $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6^{+4}$.

Para iones inorgánicos complejos grandes, se ha observado que las conductividades disminuyen al aumentar el tamaño del ión hacia un valor límite de unos $28 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$. Por ejemplo, la conductancia iónica equivalente medida para el ión $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{++}$ es de aproximadamente $26 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$.

En nuestro caso, las medidas de conductividad nos llevan a las siguientes conclusiones: Para los complejos del tipo $MnPy_2X_2$ los valores hallados indican una disociación total en agua con aparición de formas iónicas $Mn(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$, $2X^-$ y 2piridinas, hecho confirmado por el pH alto que presentan estas soluciones debido a la presencia de base libre. En realidad la estructura octahédrica primitiva del complejo se mantiene en solución a través del ión $Mn(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ y el mecanismo de sustitución de ligandos puede explicarse por un debilitamiento inicial de algunos enlaces de tipo puente $Mn-X^-$ por los dipolos del solvente; la disolución del complejo implica aparentemente la ruptura del polímero en el cual la estructura octahédrica se justificaba con una disminución de la polarizabilidad de los iones X^- , que es grande, y por tanto una disminución de la transferencia de carga sobre el ión metálico central por uniones del tipo puente de halógeno (ver fig. 2).

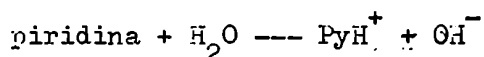
Como estos complejos no tienen energía de estabilización por campo cristalino y además, el agua ocupa un puesto intermedio entre los iones Cl^- y la piridina en la escala empírica de energía de desdoblamiento Δ^o por campo cristalino, podemos suponer que el valor de Δ^o en las dos formas octahédricas que compiten (LnPy_2Cl_2 y $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$) será semejante y del orden de los 7800 cm^{-1} . La ruptura del polímero conduce a la hidrólisis total de la sustancia pues pensamos que la existencia de una forma monomérica $\text{LnPy}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ implica una transferencia de carga excesiva sobre el ión central.

Además es probable, dado el tamaño de los ligandos, que existan problemas de tipo estérico y algunas experiencias de tipo cualitativo que hemos efectuado indican que las moléculas de H_2O están más "seltas" que los otros ligandos.

La estructura de este monómero inicial debe estar necesariamente distorsionada por el diferente carácter de los tres ligandos. Esto conduce a una pérdida de piridina que es la que aporta mayor energía de desdoblamiento y una recuperación de la forma octahédrica normal en el $\text{LnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ donde predomina el carácter iónico debido según vemos a dos motivos:

- a) el tamaño relativamente grande del ión Ln^{++} y por tanto su bajo potencial iónico y su capacidad de polarizar ligandos como el Cl^-
- b) el hecho de que la transferencia de carga del dipolo H_2O debilita la unión $\text{Ln}^{++} \text{---} \text{Cl}^-$ favoreciendo el reemplazo del halógeno por otras dos moléculas de agua. Ambos efectos están íntimamente vinculados, pues resulta obvio el hecho de que una transferencia de carga mayor del H_2O debe disminuir el potencial iónico del Ln^{++} .

Desde un principio las conductividades indican la presencia de tres iones activos. Colateralmente, la marcada alcalinidad de estas soluciones que las hace inestables sólo puede explicarse por la hidrólisis de la piridina libre



En la tabla correspondiente puede verse que el agregado de piridina a soluciones de LnCl_2 no varía sustancialmente los valores de la conductividad de la sal.

Los complejos del tipo $(\text{PyH})_2\text{LnX}_4$ se presentan disociados en medio acuoso en iones $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$, Cl^- y PyH^+ , mientras que en acetona o nitrometano, sus conductividades confirman la presencia de tres iones: el LnCl_4^{-2} y 2PyH^+ , aunque resulta evidente que a concentraciones del orden de 10^{-3} o mayores aparece como componente importante la formación de pares iónicos ($\epsilon_{\text{acetona}} = 21$)

Los valores de Fyfe (5) para las conductividades del $(\text{PyH})_2\text{MnCl}_4$ son anormalmente bajos .

En estas sales de pyH^+ , el pasaje de MnX_4^{-2} (tetrahédrico) a $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ (octahédrico) se explica como ya se ha indicado , en términos de transferencia de carga por polarizabilidad del ligando.

En cuanto a la sustancia rosa precipitada de soluciones de $(\text{PyH})_2\text{MnCl}_4$ con KOH concentrado, las medidas conductimétricas indican un comportamiento análogo al del MnPy_2Cl_2 . Los valores de Λ_M de notan un aumento por la existencia de ClK como impurezas del complejo. Esto se probó por redisolución de la sustancia en alcohol frío, lo que dejó un residuo de ClK insoluble.

Además, las recristalizaciones sucesivas condujeron a una hidrólisis total del complejo con liberación de piridina y formación final de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

(Compárese de la tabla los valores hallados que son coincidentes con los de MnCl_2 puro).-

Parte experimental:

Soluciones: Se prepararon para cada complejo 50 ml. de soluciones primarias de concentración 0,1 Molar en agua y de concentración 10^{-3} Molar en acetona y nitrometano. Las soluciones más diluidas se obtuvieron a partir de estas por agregado de solvente.

En H_2O :	a) MnCl_2 (anh). Se pesaron 0,63 g. y se llevaron a 50 ml.
0,1 Mol.	b) $(\text{PyH})_2\text{MnCl}_4$ " " 1,785 g. " " " " "
	c) $(\text{PyH})_2\text{MnBr}_4$ " " 2,673 g. " " " " "
	d) MnPy_2Cl_2 " " 1,42 g. " " " " " (inestable)
	e) $\text{K}_2\text{MnPy}_2\text{Cl}_4$ " " 2,166 g. " " " " " (")
	(Fyfe)

En acetona y nitrometano:

10^{-3} Molar	a) $(\text{PyH})_2\text{MnCl}_4$ Se pesaron $8,93 \cdot 10^{-3}$ g. y se aforó a 25 ml.
	b) $(\text{PyH})_2\text{MnBr}_4$ " " $1,34 \cdot 10^{-2}$ g. " " " " "

Tanto el complejo MnPy_2Cl_2 , como la sal de Fyfe resultaron totalmente insolubles en estos solventes.

Las determinaciones se realizaron a 25°C de temperatura con una celda de constante igual a $0,41 \text{ cm}^{-1}$, de electrodos platinizados .

Se utilizó un puente de conductividad Model RC (Industrial Instruments Inc).

TABLA DE CONDUCTIVIDADES MEDIDAS.-

Sustancia	Conc. Molar	Solvente	R (ohm)	$\Lambda_M = \frac{\chi}{C} 10^{-3}$
MnCl ₂	0,1	H ₂ O	33	124 ohm ⁻¹
	0,05	"	57	143,8 "
	0,01	"	220	186 "
	5.10 ⁻³	"	406	207,8 "
MnCl ₂ + pirid.	0,1	H ₂ O	37	110,8 ohm ⁻¹
	0,05	"	60	136,6 "
	0,01	"	212	193,5 "
MnPy ₂ Cl ₂	0,1	H ₂ O	27,4	149,6 ohm ⁻¹ (x)
	0,01	"	200	205 "
	5.10 ⁻³	"	380	215,2 "
	2,5.10 ⁻³	"	675	242,9 "
	1,2.10 ⁻³	"	1220	269 "
(PyH) ₂ MnCl ₄	0,1	H ₂ O	13,6	301,4 ohm ⁻¹
	0,05	"	22,5	364,4 "
	0,01	"	95	431,5 "
	5.10 ⁻³	"	161,5	507,6 "
	10 ⁻³	"	695	589 "
	10 ⁻³	Acetona	3820	107,3 "
	10 ⁻⁴	"	24300	168,7 "
(PyH) ₂ MnBr ₄	0,1	H ₂ O	13	315,3 ohm ⁻¹
	0,05	"	21,7	377,8 "
	0,01	"	88	466 "
(PyH) ₂ MnBr ₄	5.10 ⁻³	"	147	557,8 "
	10 ⁻³	"	545	752,2 "
	10 ⁻³	Acetona	3200	128,1 ohm ⁻¹
	10 ⁻⁴	"	16700	245,8 "
	10 ⁻³	Nitromet,	2820	145,2 ohm ⁻¹
	10 ⁻⁴	"	15150	271 "

TABLA DE CONDUCTIVIDADES MEDIDAS

(continuación)

Sustancia	Conc. Molar	Solvente	R (ohm)	$\Lambda_M = \frac{\chi}{C} \cdot 10^3$
(PyH) ₂ MnCl ₄ + KOH (c).- ppdo, rosa	0,1	H ₂ O	16,6	247 ohm ⁻¹ (x)
	0,05	"	25,5	324 "
	0,01	"	96,5	424,8 "
	5.10 ⁻³	"	173	473,8 "
	10 ⁻³	"	725	565,5 "
	5.10 ⁻⁴	"	1380	594,2 "
IDEM recristalizado dos veces	0,1	H ₂ O	33,5	122 ohm ⁻¹
	0,01	"	228	180 "
	5.10 ⁻³	"	415	198 "

(x) solución inestable. Se descompone con pptación. de Mn₂O₃, nH₂O

Métodos de preparación y análisis de halo-complejos de Manganeso bivalente y piridina.-

MnPy₂Cl₂ .-

Esta sustancia se obtuvo por diferentes métodos:

a) Se disolvieron 19,8 gr. de MnCl₂·4H₂O en 100 ml de etanol 96% con calentamiento suave y, previo filtrado, se añadió gota a gota 16,2 ml de piridina pura (d: 0,982g/ml). Se produjo un abundante precipitado rosa pálido. Se separó el líquido sobrenadante a través de un filtro Buchner y se lavó con 2 porciones de 10 ml de etanol. La sustancia huele fuertemente a piridina. Se recrystalizó mediante disolución en un gran volumen de etanol (450 ml) a 60 °C y posterior enfriamiento durante tres horas en baño de hielo. Cristalizan diminutas agujas rosa pálido que se lavaron por decantación con dos porciones de alcohol y luego se filtraron por Buchner y enjuagaron con 4 porciones de éter etílico de 10 ml cada una. Se secó la sustancia por vacío y se guardó en desecador sobre CaCl₂. El intento de concentrar el líquido del filtrado, condujo a su descomposición por precipitación de Mn₂O₃·nH₂O como gel castaño acompañado de un fuerte olor a piridina libre.

<u>Análisis:</u> Calculado para MnPy ₂ Cl ₂ :	Cl%: 25	Mn%: 19,4
Hallado	: Cl%: 24,7	Mn%: 18,9

b) 2gr, de MnCl₂·4H₂O se disolvieron en 100 ml de acetona por agitación , y se agregó con pipeta 2ml de piridina gota a gota. De inmediato se produjo la precipitación del MnPy₂Cl₂ , que fué separado del líquido sobrenadante por decantación. Se lavó en el mismo vaso con 4 porciones de éter sulfúrico de 15 ml cada una. Se filtró y secó por succión . Se llevó a vacío (10⁻³ mmHg) durante una hora y se guardó en desecador sobre CaCl₂.

<u>Análisis:</u> Calculado para MnPy ₂ Cl ₂ :	Cl%: 25	Mn%: 19,4
Hallado	: Cl%: 25,3	Mn%: 19,0

c) Se pudo comprobar que uno de los métodos de obtención propuesto por Fyfe carece de valor. Cuando se agrega piridina a una solución caliente de MnCl₂ en ácido clorhídrico concentrado, el precipitado rosa cristalino que se obtiene , no es MnPy₂Cl₂ sino la sal de piridinio HPy(MnCl₃·H₂O) estudiada por Taylor (4).

El MnPy₂Cl₂ no puede recrystalizarse de H₂O pues se hidroliza completamente. Es insoluble en acetona y en nitrometano. Sus soluciones acuosas son ines-

tables debido a su alcalinidad producto de la ya mencionada hidrólisis,

MnPy₂Br₂ .-

Se lo preparó por técnicas análogas a las empleadas para el MnPy₂Cl₂

a) Se disolvieron 10,5 gr. de MnBr₂ en 90 ml de acetona pura, y previa filtración se agregó en frío y con agitación 8 ml de piridina pura bidestilada.

Se produce un precipitado rosa pálido. La solución sobrenadante se separó por decantación y se lavó el complejo con 2 porciones de acetona y 3 de éter. Se escurrió la sustancia por succión, y se terminó de secar a vacío.

Análisis: Calculado para MnPy₂Br₂ : Br%: 42,9 Mn%: 14,75
Hallado : Br%: 42,6 Mn%: 14,3

b) idem a) pero usando un medio alcohólico 96%.-

El MnPy₂Br₂ es soluble en agua con hidrólisis total, que provoca la precipitación del Mn⁺⁺ como hidróxido. Se puede recristalizar de sus soluciones en etanol absoluto, aunque con ligera hidrólisis y oxidación.

Es insoluble en acetona y en nitrometano, y su espectro de IR muestra la presencia de piridina ligada (fig. 8).-

El MnBr₂ utilizado en la síntesis, se preparó atacando bajo campana, 50 gr. de MnO₂ con exceso de ácido bromhídrico (acético 46%). La reacción exotérmica va acompañada de gran cantidad de vapores de Br₂ que se desprenden. Cuando el ataque se modera, se calienta suavemente y se concentra hasta 1/3 del volumen inicial. En este punto se interrumpe el calentamiento y la solución se enfría en baño de hielo durante dos horas. Los cristales rojos precipitados se separan por filtración en Buchner, y están impurificados por Br₂ libre. Tanto la solución como el precipitado son fuertemente fumantes; por ello, todo el proceso hasta aquí se realizó bajo campana.

Los cristales de MnBr₂·4H₂O, se purificaron lavándolos por decantación con cloroformo en vaso de precipitados de 300 ml. Se emplearon 6 porciones de 30 ml cada una. Los cristales obtenidos son de color rosa fuerte y debido a su bajo punto de descomposición se los secó a vacío (10⁻³ mmHg).

MnPy₂Cl₂·2H₂O .-

Esta sustancia fué postulada por Fyfe (5). Ningún otro autor la cita a pesar de que algunos (10) mencionan dihidratos de compuestos análogos de Co, tales como el CoPy₂Br₂·2H₂O.

Fyfe lo obtenía de soluciones diluidas de MnCl₂ con piridina en forma de cris-

tales blancos como subproducto de la preparación del MnPy_2Cl_2 .

Nosotros comprobamos su existencia como monómero octahédrico en soluciones alcohólicas diluidas, así como precipitando de soluciones acuosas concentradas de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ por agregado de piridina.

En 10 ml de agua destilada se disuelven 14,17 gr. de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y se agrega una punta de espátula de NH_4Cl para regular el pH. La solución está prácticamente saturada. Se vierte entonces con suave agitación 10,5 ml de piridina. Se observa entonces un abundante precipitado color blanco muy esponjoso. Se decantó la solución y enjuagó el sólido con 3 porciones de acetona y 2 de éter de 5 ml cada una.

Se filtró por Buchner y se la terminó de secar en estufa a 40°C durante media hora. Se usó esta temperatura para impedir la deshidratación del complejo.

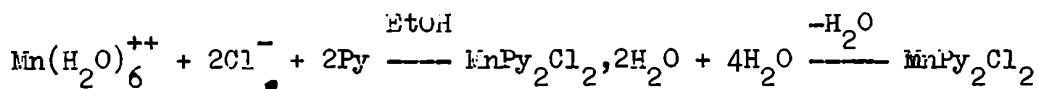
El análisis se realizó sobre muestra recién preparada, pues la experiencia indica que este complejo pierde lentamente sus dos moléculas de agua. Se observó que después de tres días de permanencia en un desecador sobre CaCl_2 , la sustancia estaba totalmente rosada y su análisis coincidió con los de MnPy_2Cl_2 . (Cl teórico: 25, Cl hallado: 24,6)

Análisis: Calculado para $\text{MnPy}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Cl%: 22,2 Mn%: 17,2
 Hallado : Cl%: 23,2 Mn%: -
 " : 23,1

El valor para cloruro es un poco alto debido a la pérdida de H_2O durante el secado. Su espectro de infrarrojo es igual al del MnPy_2Cl_2 y muestra bandas de piridina ligada (fig. 7).

Concluimos de esto, que el dihidrato que nos ocupa es una forma metaestable de transición octahédrica entre los iones $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ y el polímero.

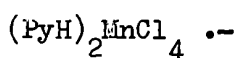
Dicha transición transcurre según el siguiente esquema:



Es complejo es muy soluble en agua con hidrólisis total.

Toda la información coincide en su total identidad con el polímero octahédrico anhidro, en lo que a sus propiedades se refiere.

Hay sin embargo una excepción, y es que no reacciona frente al HCl gaseoso tal como lo hace el MnPy_2Cl_2 . Entendemos que la presencia de agua aporta una componente de impedimento estérico que impide el ataque y sustitución de ligandos.



Esta es sin duda la sal compleja de manganeso bivalente y piridinio mas estudiada en la literatura química.

Su caracter de sal iónica y su estructura aniónica tetrahédrica unido a su fácil preparación, la hacen interesante para determinaciones de Δ por métodos de absorción en el visible y ultra violeta, para el Mn^{++} en estado de spin libre.

Se conocen varios métodos de preparación:

a) por el método de Reitzenstein(2).- En un vaso de precipitados de 250 ml se colocaron 14,605 gr, de MnO_2 . Bajo campana se agregaron 57,4 ml de ClH concentrado (dens: 1,18; 36,5%) en tres porciones. La reacción transcurre con desprendimiento de Cl_2 y es exotérmica. Se agita continuamente durante 15 minutos y se añade entonces un exceso de ClH hasta totalizar 80 ml agregados. Después de otros 15 minutos se filtró la solución verde oscura obtenida y sobre ella se agregó gota a gota 27,4 ml de piridina (den:0,982).

Cada agregado provocó humos densos de $HPyCl$ sobre el líquido. Por concentración a baño María, el líquido se oscurece mas, hasta que en cierto momento, el Cl_2 se desprende cuantitativamente, la solución se aclara y queda de color verde claro. Llevándola a sequedad se obtienen cristales verdes de $(PyH)_2MnCl_4$. Para lograr la cristalización por enfriamiento de la solución, ésta debe ser muy concentrada, pues de lo contrario cristaliza el $PyH(MnCl_3, H_2O)$ color rosa y la solución sobrenadante permanece verde.

Taylor (4) fué el primero que observó este hecho, que nosotros hemos corroborado repetidamente. En este caso lo que se hizo fué filtrar la masa de cristales rosa y continuar la concentración hasta sequedad a baño María.

También puede intentarse disolver los cristales formados, por calentamiento enérgico de la solución, pero en general, el resultado final es una mezcla de ambas especies que tiene composición intermedia y color verde amarillento.

El $(PyH)_2MnCl_4$ se purifica por ebullición en cloroformo y éter etílico para eliminar los restos de ClH y de $PyHCl$. No es recrystalizable de soluciones acuosas o de EtOH. pues sufre una hidrólisis total.

Se filtra por Buchner y se seca a vacío .

<u>Análisis:</u>	Calculado para $(PyH)_2MnCl_4$:	Cl%: 39,7	Mn%: 15,4
	Hallado	: Cl%: 39,0	Mn%: 15,2

b) Método de Taylor.-(4) Se disuelven 62,5 gr. de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ en 750 ml de HCl concentrado (den: 1,18) y se añaden 50 gr. de piridina pura. Con suave agitación y calentando a baño de María bajo campana, se concentra hasta unos 100 ml. A esta altura del proceso precipita el $PyH(MnCl_3 \cdot H_2O)$. se lo separa por filtración en Buchner y el líquido verde restante se lleva a 30 ml. Por enfriamiento se separan agujas verdes cristalinas. Se las filtró por succión y se las lavó con cuatro pequeños agregados de etanol. Se las terminó de secar por vacío .

Análisis: Calculado para $(PyH)_2 MnCl_4$: Cl%: 39,7 Mn%: 15,4
Hallado : Cl%: 39,2 Mn%: 15,0

c) $MnPy_2 Cl_2 + HCl$ (5). (5).- Este método de preparación en fase sólida ilustra sobre la forma en que se verifica el pasaje de estructura octaédrica a tetrahédrica en estos compuestos.

En un tubo de reacción con tapa esmerilada y salida lateral, se colocaron 2,5 gr, de $MnPy_2 Cl_2$ recristalizado de alcohol, y sobre él se hizo pasar una corriente lenta de HCl gaseoso. obtenido por desplazamiento con H_2SO_4 de solución concentrada de ácido. Se observó una variación de color del sólido que se tornó verde pálido. Este cambio es muy rápido y va acompañado de un desprendimiento de calor apreciable. La sustancia se dejó durante 24 horas en atmósfera de HCl para asegurar la conversión total. Esta se favorece agitando el sólido dentro del reactor.

El análisis confirmó la presencia de $(PyH)_2 MnCl_4$.

Calculado: Cl%: 39,7

Hallado : Cl%: 39,0

Fyfe (5) interpretó este proceso como una adición directa de la molécula de HCl gaseoso sobre el $MnPy_2 Cl_2$ a quien él suponía de configuración planar trans. Esta adición conducía a la formación del ácido $H_2(MnPy_2 Cl_4)$.
Nuestras evidencias experimentales indican que el mecanismo es de sustitución de piridina por iones cloruro con formación de $MnCl_4^{-2}$ tetrahédrico.

La sustitución se debe verificar a través de una adición del dipolo ($\overset{+}{H}\overset{-}{Cl}$) sobre la piridina ligada que también está polarizada por la transferencia sobre el ión Mn^{++} . Esta adición debe verificarse sobre el carbono α o γ del ciclo que están activados por dicha transferencia.

La compensación de carga que debe producirse a raíz de esta adición sobre la piridina conduce a un debilitamiento de la unión $\text{Py} \cdots \text{Mn}^{++}$. La molécula de HCl se disocia, y el ión Cl^- , altamente polarizable, se reemplaza sobre el Mn^{++} en lugar de la piridina. Nómase así el ión piridinio. Como el principio de electroneutralidad se satisface con 4 iones Cl^- , la estructura en polímero octahédrico se modifica para originar el ión $(\text{MnCl}_4)^{-2}$ tetrahédrico.

Dada la configuración d^5 en alto spin del Mn^{++} , sabemos que su energía de estabilización es nula en cualquiera de las dos formas estereocógnicas y por ello, la variación entálpica ΔH asociada al proceso, debe depender, en gran medida, de la transformación de py en PyH^+ y de su sustitución por Cl^- sobre el ión central.

Ya señalamos que esta reacción no se verifica con el $\text{MnPy}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (monómero octahédrico) ni sobre el ión $(\text{MnCl}_3, \text{H}_2\text{O})^-$ (polímero octahédrico) que estudiaremos en seguida.

Pensamos que en ambos casos, la no sustitución por $\text{ClH}(\text{g})$ se debe al mecanismo de eliminación del agua coordinada que debiera acompañar al proceso y que no se verifica en el sólido. Esto nos lleva a suponer en este caso un impedimento de tipo estérico para el ataque de la molécula de HCl (g).

d) Otro método de obtener la sal de piridinio $(\text{PyH})_2\text{MnCl}_4$ es mezclando soluciones calientes de PyHCl seco con MnCl_2 anhidro en alcohol absoluto. Por enfriamiento en baño de hielo, cristalizan finas agujas color verde pálido (4).

Si el medio no es anhidro, la presencia de H_2O provoca la cristalización del complejo rosado $\text{PyM}(\text{MnCl}_3, \text{H}_2\text{O})$. El rendimiento sólo es apreciable si se trabaja con soluciones concentradas de ambos reactivos. El producto es muy puro, y puede usarse en determinaciones físicas delicadas.

e) método de Tylor modificado: En vaso de precipitado de 250 ml, se colocan 30 ml de acetona. Se agregan a ella 2 gr. de MnCl_2 anhidro y se hace burbujear HCl (g) obtenido de la misma manera que antes. Al cabo de una media hora (según la velocidad del burbujeo) la disolución del sólido es total. La solución adquiere color verde. Se agrega entonces 2,6 ml de piridina bidestilada con agitación constante. Se lleva la solución a baño de María y se concentra hasta 15 ml. A esta dilución, por enfriamiento en baño de hielo y sal

crystaliza el complejo $(PyH)_2MnCl_4$ verde muy puro.

Análisis: Calculado para $(PyH)_2MnCl_4$: Cl: 39,7 Mn: 15,4
 Hallado: Cl: 39,3 Mn: 15,2

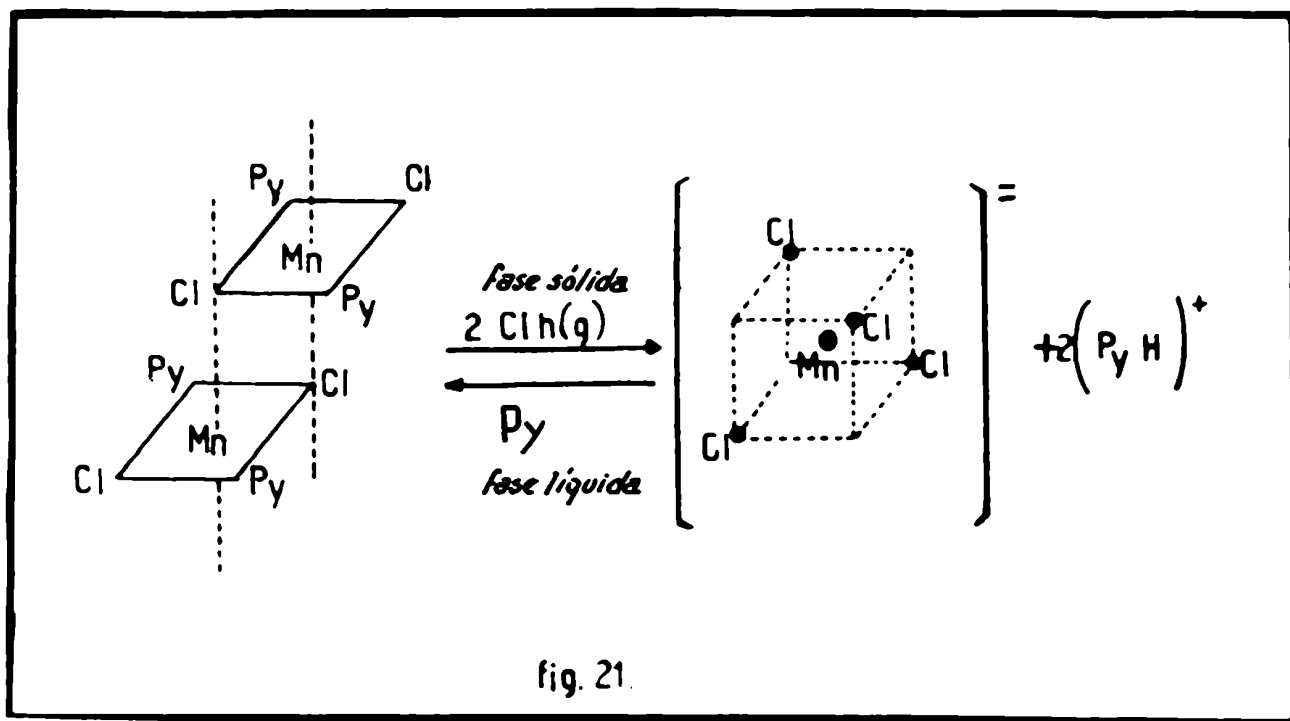
f) Otra forma de obtención e separar, consistió en agregar a la solución acetónica de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ concentrado acuoso (99,1,18 ; 37,5%) en la cantidad de 2,62 ml. El agregado posterior de piridina con agitación provoca la aparición de dos capas o fases en el sistema. Se separó la inferior verde que contiene el complejo y se la concentró a vacío (10^{-3} mmHg). La línea odiosa del método reside en que los cristales que se forman por evaporación del solvente, deben lavarse varias veces por decantación con acetona, pues la presencia de restos de solución entorpece su formación.

Este complejo $(PyH)_2MnCl_4$ es delicuescente, muy soluble en agua y alcohol y medianamente soluble en acetona y nitrometano (soluciones hasta 10^{-3} M).

Los valores del punto de fusión obtenidos, para las distintas muestras oscilan entre 152,5-154 °C.

También es soluble en piridina con calentamiento suave. Por enfriamiento en baño de hielo y sal se obtiene un sólido cristalino rosado que resultó ser idéntico al complejo con piridina ligera $MnPy_2Cl_2$. Este resultado concuerda con lo informado por Pytc.

En base a estas evidencias, podemos establecer el siguiente esquema de relación entre ambas sustancias:



Su comportamiento ha sido estudiado extensivamente en los capítulos precedentes. El espectro de Infrarrojo muestra la presencia del catión PyH^+ (Fig.14).

$\text{PyH}(\text{MnCl}_3, \text{H}_2\text{O})$.-

Esta sal compleja fué anunciada por Taylor y discutida y reformulada por Pyfe.-(4)(5)

Nosotros lo hemos hallado, de acuerdo con Taylor, como producto inevitable de cristalización de soluciones acuosas de $\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ con ácido HCl (c) (dens:1,18) y piridina. En todos los casos, el precipitado en frío se separó por filtración en Buchner y se lavaron los cristales rosados con acetona y éter, (2 porciones de cada solvente de aproximadamente 10-20 ml.).

Sus propiedades químicas, en solución acuosa, son las de una sal manganosa. Por recristalización repetida sufre hidrólisis y el producto final es cloruro manganoso hidratado.

Sherwood Taylor asociaba su color rosa pálido a la presencia del anión $(\text{MnCl}_3, \text{H}_2\text{O})^-$ tetrahédrico. Nosotros creemos que esta sal de piridinio presenta un anión octahédrico en polímero análogo al observado por Gil y colaboradores(10) para el $\text{Mn} \cdot \text{y}_2\text{Cl}_2$.

Sabemos que en general, los iones octahédricos de manganeso bivalente, presentan una característica coloración rosa pálido,

El espectro de absorción en el visible de estas sustancias indica una marcada debilidad en las bandas, lo que explica su color.

Para esa estereoforma, el estado de energía mas bajo para el ión d^5 , presenta un electrón en cada orbital d con spin paralelo. Esto resulta en una multiplicidad $(2S+1)$ igual a seis. Este mismo es el S^6 para el estado fundamental del ión libre sin desdoblamiento por campo ligante. Sin embargo, cualquiera sea la alteración que se produzca en la distribución $t_{2g}^3 e_g^2$ con todos los spin paralelos, el único sextuplete posible es el ya mencionado dado que cualquier apareamiento de electrones conducirá a estados de cuartete y doblete para la multiplicidad de spin a valor constante de L. Resulta así que todos los estados excitados del sistema d^5 tienen diferente multiplicidad que el estado fundamental, y las transiciones son de spin prohibido. Como las interacciones spin - órbita son débiles, las transiciones no están ausentes del todo, pero dan lugar sólo a bandas muy débiles de absorción (alrededor de 100 veces mas débiles que las esperadas para transiciones de spin permitido)(26).

Esto nos inclina a postular la estructura octahédrica para esta sustancia.

Análisis: Calculado para $\text{PyH}(\text{MnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$: Cl%: 41 Mn%: 21,2
 Hallado : Cl%: 40,3 Mn%: 20,7

Esta sal es muy soluble en H_2O , y al aire es ligeramente deliquescente. No obstante, por vacío, eflorece. Su espectro de IR (fig.16) indica que la piridina está como catión PyH^+ , confirmándose así su estructura salina.

$(\text{PyH})_2\text{MnBr}_4$.-

También para esta sustancia existen varias posibilidades de síntesis.

a) Trabajando en alcohol etílico absoluto, esta sal se forma mezclando soluciones de PyHBr y de MnBr_2 en la proporción molar de 2:1 respectivamente.

4,3 gr. de Br_2Mn se disolvieron en alcohol absoluto (15 ml) con agitación y calentamiento suave. Por otro lado se pesaron 6,2 gr. de PyHBr y se disolvieron en otros 15ml de EtOH. Se mezclan las soluciones y se enfría en baño de hielo y sal. Se separaron agujas cristalinas de color verde amarillento que se lavaron con 3 pequeñas porciones de EtOH frío y luego con otras tres de éter. La sustancia se redisolvió en alcohol en caliente, y la recristalización produjo cristales verde pálido con un ligero tinte amarillento, muy semejantes a los ya conocidas para el complejo $(\text{PyH})_2\text{MnCl}_4$ (fig.11)

b) En un vaso de precipitados de 250 ml se colocan 10 ml de acetona. Se disuelven en ella con agitación 2 g. de MnBr_2 y se añade BrH (aq) 2,2 ml (1,5 g.) La solución se tiñe de rojo. Se agregan 1,5 ml. de piridina y se enfría. Se separan dos fases; la superior coloreada de rojo contiene Br_2 y la inferior ligeramente amarillenta disuelve al complejo formado. Se separó esta última y se concentró a vacío. Se obtuvo así un cristalizado colorverde que se lavó con éter tres veces consecutivas y se llevó a sequedad por vacío (10^{-3} mmHg). Se lo recristalizó una vez de acetona, y el producto final fué analizada.(fig. 12)

Análisis: Calculado para $(\text{PyH})_2\text{MnBr}_4$: Br%:59,8 Mn%: 10,3
 Hallado : Br%: 59,5 Mn%: 10,0
 Br%: 59,5 Mn%: 9,9

c) Puede obtenerse también por el método de Meyer y Best (3) a partir de MnO_2 y ácido BrH acéotropo.-

Esta sustancia funde a $172-175^\circ\text{C}$. El espectro de IR indica claramente la presencia de ión PyH^+ en el cristal.

El PyHBr empleado en el método a) se obtuvo por sublimación de sus vapores de una solución de 51,1 ml de piridina (50 gr.) y 111,5 ml de BrH (46% masa 51,3 gr. en caliente.-

MnO₂ + HCl (g) + piridina , en medio acético .-

Esta reacción se verificó siguiendo el método de Lang Y Millet (12), que emplea como medio para la formación del complejo , una mezcla de AcH (90%) mas (Ac)₂O (10%) para fijar la humedad.

Esta solución se satura de HCl (g) por burbujeo con gas proveniente del desplazamiento de sus soluciones concentradas con H₂SO₄ (c). La operación es larga pues el HCl gaseoso es muy soluble en medio acético (a 25°C es aproximadamente 53,6 volúmenes de HCl (g) por volumen de ácido acético).

El MnO₂ se preparó por el método de Dubois (28), es decir ,pirólisis en atmósfera inerte (N₂) de nitrato manganoso hexahidratado. El MnO₂ obtenido presenta defecto de O₂. Por ello se lo lava con HNO₃ (c) y luego con abundante agua. El producto se seca en estufa.

En un matraz Erlenmeyer bien seco de 500 ml. se colocan 200 ml. de la mezcla acética saturada de HCl gaseoso. Se agregan 2 gr, de MnO₂ y se agita la mezcla, manteniéndola a una temperatura de 10°C en baño de agua.

Al cabo de unas 4 horas la disolución es completa , y el líquido afecta un color verde oscuro. Se filtra rápidamente usando papel de poro grueso.

En probeta aparte con tapa esmerilada, se preparó la solución de 5gr. de PyHCl en 50 ml de la mezcla acética.

Al unir ambas soluciones se forma enseguida un precipitado cristalino verde oscuro que se filtró por placa y lavó con eter anhidro (secado sobre Na) y

La sustancia obtenida se seca por vacío (10⁻³ mmHg).

Nosotros consideramos conveniente modificar esta última parte de la técnica y reemplazamos la filtración por placa con una centrifugación de la suspensión y con lavados etéreos. El líquido sobrenadante en el tubo de centrifuga se extrajo con pipeta. La sustancia se secó a vacío y se le tomó un espectro de IR que reveló la presencia de ión piridinio (Fig. 19)

Análisis: Según Lang y Millet la fórmula del compuesto verde es MnCl₃,pyHCl y de acuerdo con ello los porcentajes calculados son:

	Cl%: 51,25	Mn%: 19,86
Hallado :	a) Cl%: 42,9	Mn%: 12,2
	b) Cl%: 43,3	Mn%: 12,9
	c) Cl%: 43,3	Mn%: 12,8

El porciento de ión piridinio se sacó por diferencia

PyH₂⁺%: 44 aproximadamente .

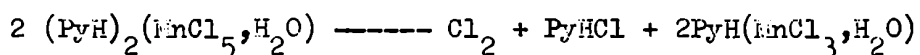
Resulta de estos datos experimentales que la sustancia verde obtenida no responde a la fórmula propuesta por Lang y Millet (12).

En base a nuestros resultados, hemos calculado para ella la fórmula mínima $(\text{PyH})_2(\text{MnCl}_5, \text{H}_2\text{O})$ con manganeso trivalente.

Calculado para $(\text{PyH})_2(\text{MnCl}_5, \text{H}_2\text{O})$: Cl%: 43,3 Mn%: 13,4

Esta sustancia se hidroliza instantáneamente en alcohol y en agua con formación de óxidos superiores de Manganeso hidratados. Aún en solución acética es inestable, y con el tiempo se descompone liberando Cl_2 y reduciéndose a una sustancia rosa cristalina. Lang y Millet comprobaron que la descomposición se verificaba con liberación de un átomo de cloro por cada átomo de Mn, y en base a ello formularon la sustancia rosa como $\text{MnCl}_2, \text{PyHCl}$.

Nuestra evidencia experimental nos indica que la oxidación del cloro se verifica según la proporción indicada pero que además va acompañada de la formación de PyHCl . La sustancia producto resulta entonces $\text{PyH}(\text{MnCl}_3, \text{H}_2\text{O})$



Análisis: Calculado para $\text{MnCl}_2, \text{PyHCl}$ (L.y.H) : Cl%: 44,1 Mn%: 22,7

Hallado : a) Cl%: 41,0 Mn%: 21,0

: b) Cl%: 40,9 Mn%: 21,2

Calculado para $\text{PyH}(\text{MnCl}_3, \text{H}_2\text{O})$: Cl%: 41,1 Mn%: 21,1

$\text{MnO}_2 + \text{HBr}$ (acetropo) + piridina .-

En un vaso de precipitados de 250 ml se atacaron 8,7 gr. de MnO_2 con 50 ml de ácido HBr (46%) en frío. El ataque es exotérmico y va acompañado de abundantes vapores de Br_2 . Se mantiene la agitación durante media hora tras lo cual se filtró la solución roja resultante por papel de poro grueso.

Se agrega entonces 17 ml de piridina pura bidestilada. Se produce en primer lugar un precipitado color naranja de pyHBr que se redisuelve por agitación. Se lleva la solución a un baño de María y se concentra suavemente. Se desprende mucho Br_2 durante esta etapa. Cuando el volumen alcanza los 10 ml. aproximadamente, el enfriamiento sobre hielo y sal de la solución provoca la cristalización de una sustancia de color rojo. Los cristales se escurrieron por Buchner y se lavaron con succión con cloroformo (tres porciones de 5 ml) y finalmente con éter. Se secó por vacío, obteniéndose un sólido pulverulento color ladrillo.

Se trata de una sustancia muy higroscópica que rápidamente toma humedad del ambiente. Muy soluble en H₂O, alcohol y acetona, insoluble en eter; sus soluciones son de color rojo pardo. Su espectro de Infrarrojo indica la presencia de ión piridinio (Fig. 17). y además, aparece la clásica banda de absorción correspondiente a la unión O-H alrededor de 3300 cm⁻¹, lo que indica la presencia de H₂O ligado.

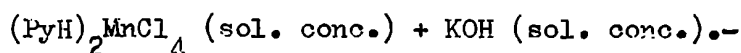
Se trataría pues de un compuesto del tipo (PyH)_{n-a}(Mn^aBr_n,H₂O). Su color corresponde al de una sal de manganeso trivalente que en su gran mayoría son rojas. Sin embargo, el hecho de que su precipitación se verifique en medio fuertemente ácido frente a un agente reductor poderoso como el ión Br⁻ (E° = -1,08) unido al valor que tienen los potenciales de oxidación para los pares Mn⁺⁺/MnO₂ E° = -1,28v ; Mn⁺⁺/Mn⁺⁺⁺ E° = -1,5 y Mn⁺⁺⁺/MnO₂ E° = -1,05 (29) nos hacen prever que la reducción a Mn⁺⁺ se verificará en forma total.

Una estructura del tipo (MnBr₃,H₂O)⁺ para esta sustancia, satisficaría los resultados del análisis del producto. En ese caso se trataría de un anión polímero octahédrico igual a su homólogo clorado que ya hemos discutido.

<u>Análisis:</u> Calculado para (MnBr ₃ ,H ₂ O)PYH :	Br%: 61,6	Mn%: 14	N%: 3,56
Hallado :	Br%: 62	Mn%: 13	N%: 3,97
:	Br%: 61,7	Mn%: 13,2	

Sin embargo, aunque la evidencia experimental de que disponemos pareciera respaldar la formulación prece ante, el color de la sustancia y sobretodo , el de sus soluciones, dista de ser el esperado para una configuración espacial octahédrica del ión Mn⁺⁺. No descartamos por tanto la posibilidad de que se trate de una bromo-sal de manganeso trivalente con catión piridinio.

En medio acuoso forma soluciones fuertemente coloreadas de pardo de las cuales el AgNO₃ precipita íntegramente el ión Br⁻. Su comportamiento en ellas se siguió potenciométricamente, encontrándose una total analogía con las curvas de titulación en dos etapas halladas para las sales de piridinio comunes. Los gráficos obtenidos son iguales, tanto en solución diluida como concentrada, a los de (PyH)₂MnCl₄ (Figuras 4 y 5), y el pH inicial calculado da un valor de 3,03 para soluciones 0,136n (1,071g./20 ml). El valor medido fué de 3,07.-



Esta reacción ya ha sido comentada varias veces a lo largo de nuestro trabajo. El agregado de soluciones concentradas de KOH sobre soluciones acuosas de molaridad mayor de 2 de la sal compleja $(\text{PyH})_2\text{MnCl}_4$ provoca la precipitación a pH 2,5, de un sólido cristalino color rosa pálido. Hay que mencionar el hecho de que esta reacción es común a todas las sales de piridinio del tipo $(\text{PyH})_2\text{MnX}_4$ y $\text{PyH}(\text{MnX}_3, \text{H}_2\text{O})$. (X= halógeno).

El precipitado obtenido fué formulado como sal de potasio del hipotético ácido $\text{H}_2(\text{MnPy}_2\text{Cl}_4)$. Nosotros seguimos la reacción en detalle, y los datos experimentales acumulados demostraron que el producto de esa reacción es el complejo de Manganeso y piridina MnPy_2Cl_2 en este caso, y el MnPy_2X_2 en forma completamente general.

La cristalización repetida de esta sustancia de EtOH, condujo a su hidrólisis total con fuerte olor a piridina libre. Se observó el hecho de que el producto de la primera recristalización es mas soluble que el producto recién precipitado inicial.

Las determinaciones analíticas efectuadas en distintas etapas del proceso indican la presencia inicialmente de MnPy_2Cl_2 mezclado con KCl aunque en baja proporción.

<u>Análisis:</u>	Inicial :	Cl%: 31,0	
	1° cristal.:	Cl%: 25,9	(MnPy_2Cl_2 : Cl%: 25)
		Cl%: 26	
	2° cristal.:	Cl%: 35,8	(MnCl_2 : Cl%: 35,82)

MÉTODOS DE ANÁLISIS EMPLEADOS.-

Para Haluros: Se utilizó fundamentalmente el método de Volhard volumétrico según técnica N°2 (30).

En un Erlenmeyer de 250 ml. se pipetea entre 25 y 50 ml de la solución de haluro y se le agregan 5ml de HNO_3 6N. Se añaden entonces AgNO_3 0,1 N std. hasta un exceso de 2 a 5 ml. En este punto se introducen en la solución 3ml de nitrobenzono puro y 1 ml de indicador férrico. Se agita para coagular el precipitado. El exceso de Ag^+ se titula por retorno con SNOK 0,1 N std. hasta color rojo marron permanente por mas de cinco minutos.-

También se empleó la gravimetría de haluros como método de análisis según técnica tomada de (31). Consiste en precipitar el haluro de Ag en medio HNO_3 1:1, filtrar por placa porosa, y dejar secar en estufa a 120°C .

Análisis de Mn: Se ensayaron varios métodos:

a) gravimétricamente: pesándolo como $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mn}_2$ usando la técnica (30) pp468.-

Se lo precipita en medio levemente amoniacal como $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y posteriormente se calcina en mufla. Este método da valores un poco altos.

b) volumétricamente por el método de arsenito -persulfato según técnica tomada de (30)pp 289.-

Análisis de K: se reconoció cualitativamente con $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$.

Todas las drogas empleadas cumplen especificaciones analíticas.

CONCLUSIONES

El análisis de las evidencias experimentales indica que:

- 1) En solución acuosa, los halocomplejos de manganeso bivalente conteniendo piridina, se encuentran totalmente disociados en los iones simples solvata- dos, manteniéndose sobre el metal una configuración octahédrica al formarse el ión $Mn(H_2O)_6^{++}$.

La hidrólisis de complejos de configuración estereoquímica octahédrica del tipo $MnPy_2X_2$ produce la liberación de la base con el consiguiente aumento del valor del pH de la solución. Este hecho justifica la inestabilidad de estas soluciones, que es función directa de la concentración de las mismas. El producto de la descomposición es siempre el hidróxido de Mn^{+2} que es oxidado rápidamente a óxidos superiores hidratados de color casta- ño.

Las sales de piridinio presentan disociación ácida debido a la hidrólisis del ión PyH^+ . El estudio de las curvas de titulación potenciométricas define claramente la composición de las mismas.

En estas sales, el ión Mn^{++} está asociado a aniones del tipo $(MnX_4)^{-2}$ con una configuración espacial tetrahédrica.

La coexistencia de formas octahédricas y tetrahédricas en equilibrio en solución queda definida por la naturaleza del solvente y la polarizabi- lidad de los ligandos.

- 2) El estudio de las sustancias que fueron formuladas como ácidos (5) $H_2(MnPy_2X_4)$ y $H_2[MnX_3(OH)]$ con el anión complejo octahédrico indica que dichas fórmulas no responden al comportamiento de las mismas. Se probó que en tales complejos, el catión existente es PyH^+ y no H^+ . Dichos ácidos no existen como así tampoco sus sales de potasio. La neutralización de soluciones acuosas concentradas del orden de 3 a 5 Molar con solución conc. de KOH condujo a la formación y precipitación de un complejo rosa, cuyo análisis indica la presencia de piridina coordinada y que resultó ser idéntico al $MnPy_2X_2$ de estructura en polímero octahédrico. Nosotros proponemos para esta reacción, un mecanismo de sustitución preferencial de ligandos en la solución en el cual predominan los factores estéricos y de polaridad de los mismos que provocan formas estereoquímicas competitivas.

La formulación correcta de dichas sustancias está dada por las expresiones $(PyH)_2MnX_4$ y $PyH(MnX_3, H_2O)$ respectivamente.

Además, el hecho de que sus síntesis se realicen en un medio fuertemente ácido (HCl 10 N) del cual son cristalizadas, contradice la posibilidad de existencia del ión OH^- como ligante efectivo frente al ión Mn^{++} , en reemplazo de iones Cl^- .

- 3) Las mediciones potenciométricas, conductimétricas y polarográficas indican que el ión MnPy_2^{++} no existe en solución acuosa. La transferencia de carga por polarizabilidad de la piridina sobre el catión metálico, aún siendo grande, no alcanza para satisfacer el principio de electroneutralidad en la forma iónica MnPy_2^{++} , es decir no alcanza a minimizar la carga neta sobre el catión, lo que impone una alta inestabilidad a la misma.

Nosotros comprobamos que la forma estable en solución es el ión $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ y la disolución de complejos de Mn^{++} con piridina ligada implica la hidrólisis del ligante piridina como previa a la separación y reemplazo de los iones Cl^- por moléculas de H_2O sobre el ión central.

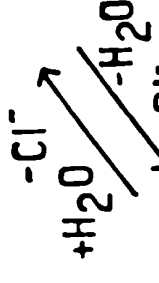
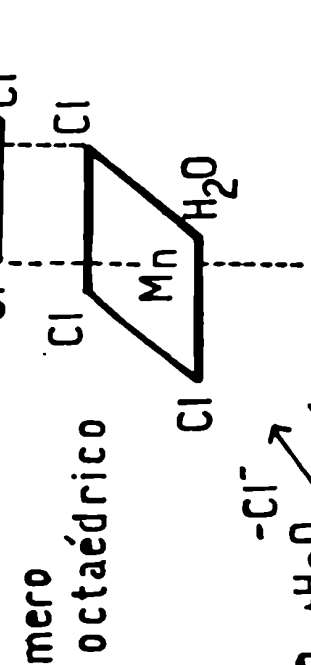
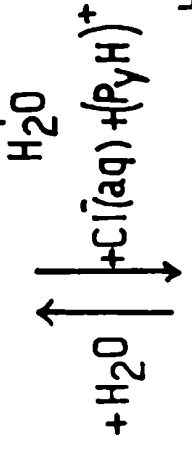
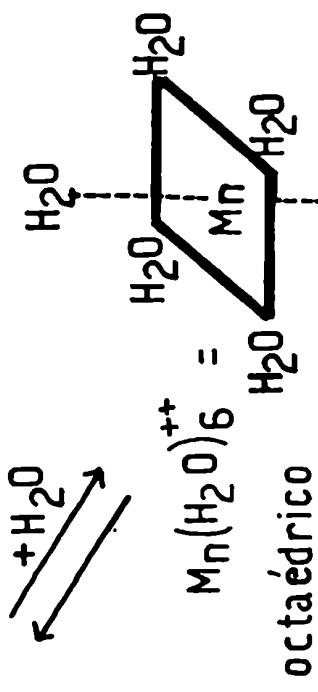
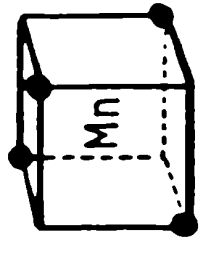
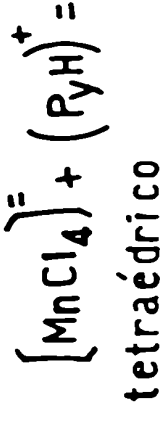
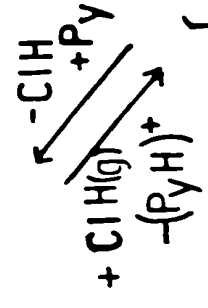
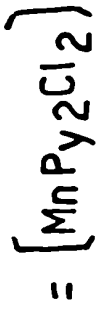
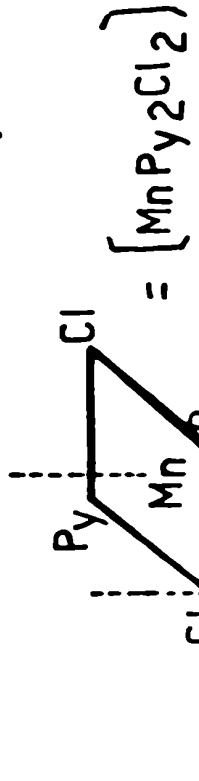
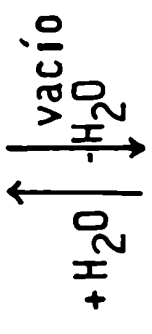
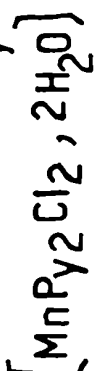
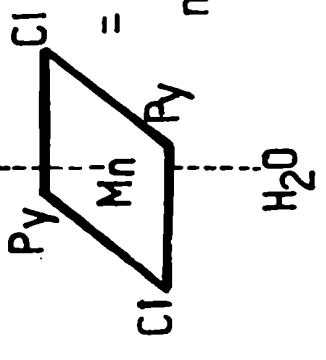
- 4) La reacción $\text{MnPy}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + 2 \text{HCl} (\text{g}) \text{-----} (\text{pyH})_2\text{MnCl}_4$, propuesta por Fyfe como una adición directa del ión Cl^- sobre el metal ya ligado con formación del ácido $\text{H}_2(\text{MnPy}_2\text{Cl}_4)$, de configuración octahédrica, fué objeto de nuestro estudio con el siguiente resultado:

La sustancia verde resultante de la acción del cloruro de hidrógeno sobre el complejo de piridina MnPy_2Cl_2 es la ya conocida sal de piridinio $(\text{PyH})_2\text{MnCl}_4$. El mecanismo de reacción implica entonces una sustitución de ligandos con desaparición de la forma polimérica octahédrica.

Esto se explica por la alta polarizabilidad del ión Cl^- que favorece el carácter dativo de su unión con el metal, determinándole así un índice de coordinación 4.

La sustitución se basa en el ataque de la molécula dipolar de $\text{HCl} (\text{g})$ sobre el carbono α de la piridina muy polarizada por el campo del ión Mn^{++} con formación de los iones PyH^+ y Cl^- que entra como ligante. La variación entálpica que acompaña al proceso que es exotérmico se atribuye a la formación del ión PyH^+ ya que la modificación de forma estereoquímica en el ión $\text{Mn}^{++} (\text{d}^5)$ para configuración electrónica en spin libre, no está acompañada de variación en la energía de estabilización por campo cristalino por cuanto en este caso vale cero.

MnCl₂ · 4H₂O



- Relaciones estructurales entre complejos con piridina y sales de piridinio para el ión Mn⁺⁺ -

- 5) El predominio de cualquiera de las dos formas estructurales ya discutidas para el ión Mn^{++} coordinado en solución, depende fundamentalmente de la elección del solvente. Si este es polar podrá reemplazar a los distintos ligandos del complejo, conduciendo a formas iónicas de distinto tipo según el grado de polaridad.

En medio acuoso predomina la forma octahédrica ya citada con seis moléculas de agua ligadas al manganeso.

Si el solvente no es H_2O , se observa que a menor polaridad del mismo, la estructura espacial del sólido complejo se mantiene en solución.

Para complejos del tipo $(PyH)_2MnX_4$, en solventes no acuosos de baja polaridad se pudo observar una mayor estabilidad de la forma tetrahédrica del sólido. Este hecho se verificó con mediciones de conductividad en solución de acetona y nitrometano que indican la existencia de tres iones por fórmula de complejo.

Además, los complejos de configuración espacial octahédrica con piridina ligada al Mn^{++} son insolubles en solventes de baja polaridad, hecho este que configura una prueba del mecanismo de disolución propuesto por nosotros para estas sustancias. Dicho esquema requiere la ruptura del polímero como paso previo a la hidrólisis de la base.

No fué posible disolver los complejos $MnPy_2Cl_2$ y $Mnpy_2Br_2$ en acetona.

Si bien se disuelven con alguna dificultad en EtOH, la recristalización va acompañada por una ligera descomposición hidrolítica.

- 6) Dentro de los complejos con piridina ligada, el $MnPy_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ ocupa un lugar intermedio, ya que representa la etapa previa a la formación del polímero octahédrico. Nosotros hemos identificado esta sustancia y estudiado su comportamiento en solución que resulta en un todo análogo al del $MnPY_2Cl_2$.

Dada la facilidad con que pierde agua, en un desecador sobre $CaCl_2$, cuando se lo somete a vacío (10^{-3} mmHg) e inclusive al aire en pocos días creemos que se trata de una forma metaestable monomérica de estructura octahédrica, intermedia entre el ión $Mn(H_2O)_6^{++}$ y el $MnPy_2Cl_2$ según se ilustra en el cuadro de relaciones generales para estos compuestos.

El HCl gaseoso no produce efecto alguno sobre este complejo, lo que nos lleva a suponer que la eliminación de H_2O de la molécula, es la etapa que impide el proceso de sustitución de Piridina por halógenos.

- 7) Durante la preparación del compuesto $(PyH)_2MnCl_4$ que se verifica en medio acuoso fuertemente ácido, observamos que un cierto grado de dilución provoca la cristalización de la sal $PyH(MnCl_3 \cdot H_2O)$ rosada, ya formulada por Fyfe como

ácido, y que nosotros consideramos en base a analogías de comportamiento como sal de piridinio con anión polimérico octahédrico. La titulación de sus soluciones acuosas produce curvas idénticas a las ya estudiadas para complejos de este tipo. Por titulación de sus soluciones concentradas con KOH 4 M, se reproduce también la precipitación del complejo $MnPy_2Cl_2$.

- 8) El ataque de MnO_2 con HCl gaseoso en medio acético y el agregado posterior de solución de PyHCl, conduce a la formación de una sustancia verde oscura, a la cual Lang Y Millet asignaron la fórmula $MnCl_3, PyHCl$.

Nosotros, en base a la evidencia analítica acumulada proponemos para él la fórmula $(PyH)_2(MnCl_5, H_2O)$ con una estereoforma octahédrica en el anión. Se repitió su síntesis, y se confirmó su alta inestabilidad frente a la humedad. Su descomposición va acompañada de pérdida de Cl_2 y de cloruro de piridinio. La pérdida responde a un átomo de Cl_2 por fórmula de complejo (11) El manganeso se encuentra en estado de oxidación +3.

- 9) El producto de la descomposición del $(PyH)_2(MnCl_5, H_2O)$ según el esquema mencionado precedentemente, es el complejo $PyH(MnCl_3, H_2O)$ ya comentado en 7).

- 10) El ataque de MnO_2 puro con BrH (acétopo)(45%) y el añadido, previa filtración, de piridina pura, provoca la aparición por concentración y enfriamiento en baño de hielo, de unos cristales rojos, que se lavaron con eter y recristalizaron de acetona. El sólido secado a vacío, es color castaño. Las conclusiones que nos reportó su estudio, indican la presencia de ión piridinio en su fórmula.

Su color nos lleva a sospechar que se pueda tratar de una sal de PyH^+ de un halocomplejo de manganeso trivalente. Sin embargo, la evidencia analítica parece indicar que se trata de una sal de piridinio pero de manganeso bivalente con una fórmula mínima de $PyH(MnBr_3, H_2O)$.

Se ha estudiado su comportamiento en soluciones muy concentradas frente a álcalis fuertes, que resulta igual al ya conocido por estas sales de piridinio. En efecto, el KOH precipita de su solución concentrada el complejo $MnPy_2Br_2$.

- 11) Dentro de las técnicas de preparación de estas sustancias, se han introducido innovaciones y sugerido modificaciones mediante el uso de acetona como medio solvente.

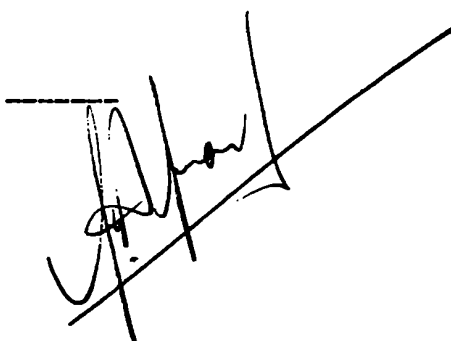
Así, se han preparado las sustancias $MnPy_2Br_2$ y el $MnPy_2Cl_2$ por adición de piridina pura a soluciones acetónicas de $MnBr_2$ y $MnCl_2$ anhidros respectivamente. La precipitación es total e instantánea obteniéndose un producto muy puro que se puede lavar con acetona y eter. La técnica sugerida reduce las posibilidades de hidrólisis de estos complejos.

También se usó este solvente para la preparación de la sal de piridinio $(\text{PyH})_2\text{MnBr}_4$ por separación en dos capas de la solución acetónica al añadir HBr concentrado y piridina. La capa verdosa dió por concentración y enfriamiento, los cristales verde amarillento de la sal.

-12)- Finalmente, se pudo demostrar que las configuraciones estereoquímicas que pueden adoptar los complejos de manganeso bivalente con piridina ligada o como catión piridinio, dependen fundamentalmente del grado de polarizabilidad del ligando así como de la carga efectiva del ión metálico ya ligado frente a un nuevo donador nucleofílico. El ión Mn^{++} es relativamente grande y por tanto su potencial iónico, relativamente bajo, o sea, baja también su capacidad deformante del donador. Esto hace que la piridina, aún siendo más polarizable que el H_2O , sea reemplazada por ésta fácilmente en sus compuestos con Mn^{++} .

Creemos que esta propiedad del catión metálico determina la imposibilidad de existencia de complejos de composición intermedia, con número de ligandos variable dentro de esta familia, dado que determina una fuerte componente de impedimento estérico en el ordenamiento de los ligandos sobre el ión central.-

Rubi Ruitz

A large, stylized handwritten signature, possibly reading 'Rubi Ruitz', is written over a diagonal line that extends from the bottom left towards the top right.

- 1) Pincussohn; Z. Anorg. Chem. 1897, 14 , 388.
- 2) Reitzenstein ; ibid, 1898 , 18 , 290.
- 3) Meyer y Best ; ibid, 1900, 22 , 182.
- 4) Sherwood Taylor ; J. Chem. Soc. 1934, p 699.
- 5) Fyfe, W : J. Chem. Soc. 1950, p 790.
- 6) Cox, Shorter, Wardlaw y May ; J. Chem. Soc. 1937, 1556.
- 7) Mellor y Coryell ; J.A.C.S. 1938, 60 , 1786
- 8) Gill, Nyholm y Pauling ; Nature, 1958, vol.162, pp168.
- 9) Gill y Nyholm ; J. Chem. Soc. 1997, (1959).
- 10) Gill, Nyholm, Barclay, Christie y Pauling ; J. Inorg. and Nuclear Chem. 18 , 88-97 , (1961).
- 11) Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond , p 172, edición 1960.-
- 12) Lang y Millet ; Bull, Soc. Chim. France. 1960, 867 -70.
- 13) Darnetti y Serra : Gazz, Chim. Italiana 90, 328-36 (1960)
- 14) Buffagni y Dora ; Nature , 1960, vol. 188, pp 937- 938.-
- 15) Farland y Farland ; J. Inorg. and Nuclear Chem. 1961, vol. 19, (51-60)
- 16) Cotton, Goodgame y Goodgame : J.A.C.S. . 84, 167, (1962).
- 17) Greenwood y Gide ; J. Chem. Soc. 1130 (1960).
- 18) Hill, Fittell, Scaffe y Sharl ; J. Inorg. and Nuclear Chem. 1961. vol 18
- 19) Cotton y Wilkinson; Advanced Inorganic Chemistry. pp 579 (p 79.
- 20) " " " " " pp 589, Interscience 1962
- 21) Naldini y Sacco ; Gazz. Chim. Italiana 89- 2258 (1959) -
- 22) Aline y Turkevich ; J, Chem. Phys. 12, 300, (1944)-
- 23) Minshart y Bernstein; Canad. J. Chem. 35,1185 (1955)-
- 24) Matas, L ; Polarographic Techniques .pp 104 y ss. Interscience 1955.
- 25) Kolthoff y Lingane; Polarography, Vol II pp 468 Interscience 1952-
- 26) " " " " " pp 812. "
- 27) Cotton y Wilkinson; loc. cit. pp702
- 28) Dubois ; Ann, Chim. 11^a serie , 1936, 5 ,444.
- 29) Latimer, J ; The Oxidation States of the Elements. .. Prentice Hall 1938.
- 30) Vogel A : A Text Book of Quantitative Inorg. Analysis. pp 258 (1957)
- 31) Kolthoff y Sandell; Tratado de química Analítica Cuantitativa p 371.
(edición 1960.-
- 32) Dunitz ; Acta Cryst. 10, 307 (1957).-