

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS SALES DEL ANIÓN COMPLEJO *tris*-OXALATOFERRATO(III)

Enrique J. Baran<sup>a</sup>, Ana C. González-Baró<sup>a</sup>, Oscar E. Piro<sup>b</sup>, Gustavo A. Echeverría<sup>b</sup> y Roberto C. Mercader<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP), Blvd. 120 N° 1465, C.Correo 962, 1900-La Plata. (Email: [baran@química.unlp.edu.ar](mailto:baran@química.unlp.edu.ar))

<sup>b</sup>Departamento de Física (Facultad de Ciencias Exactas, UNLP) e Instituto Física de La Plata (IFLP, CONICET), 1900-La Plata

En el marco de nuestros trabajos sobre las propiedades de oxalatos naturales y sintéticos [1-5], hemos trabajado ahora con el análogo sintético del mineral *minguzzita*,  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ , y especies relacionadas. Primeramente, se puso a punto un método general de síntesis para la obtención de las sales de tipo  $M^I_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$  ( $M^I = Na, Rb$  y  $Cs$ ), basado en la reacción entre suspensiones frescas de  $Fe(OH)_3$  y los oxalatos ácidos de los respectivos cationes alcalinos. Los cristales obtenidos fueron caracterizados inicialmente por análisis químico elemental y luego por difracción de rayos X en monocristales.

El  $Na_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$  cristaliza en el grupo espacial  $C2/c$  con  $Z = 8$  moléculas por celda unitaria; el  $Rb_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  en  $P2_1/c$  y  $Z = 4$  y resultó ser isoestructural con la mencionada sal de potasio,  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  (que también fue preparada con fines comparativos), mientras que el  $Cs_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  cristaliza en el grupo espacial  $P2_1/n$  con  $Z = 4$ .

Los espectros de IR y los de  $^{57}Fe$  Mössbauer de todas estas sales fueron registrados, analizados y discutidos en detalle, en comparación con los de otras especies similares previamente estudiadas en el laboratorio. Los espectros de IR están fuertemente dominados por las vibraciones del esqueleto  $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$  (simetría aproximada  $D_3$ , 51 vibraciones internas distribuidas según:  $\Gamma_{vib} = 8A_1 + 9A_2 + 17E$ , y especies  $A_2$  y  $E$  activas en IR).

Los espectros de Mössbauer se registraron a temperatura ambiente y muestran un pico único, con parámetros típicos para iones  $Fe(III)$ , de alto espín, ubicados en un entorno regular de alta simetría. Por otra parte, el ensanchamiento de las bandas sugiere la presencia de fenómenos de relajación que pueden ser interpretados como originados en el espín electrónico de los iones  $Fe(III)$  en el estado fundamental  $^6S_{5/2}$ . Asimismo, se observa un ligero incremento de los desplazamientos isoméricos con el aumento del radio iónico de los cationes alcalinos involucrados, lo que sugiere una pequeña disminución de la densidad electrónica sobre los sitios de  $Fe(III)$ , al aumentar el tamaño del catión.

---

[1] E.J. Baran, *J. Coord. Chem.* **67**: 3734-68 (2014).

[2] N. Mancilla, V. Caliva, M.C. D'Antonio, A.C. González-Baró & E.J. Baran, *J. Raman Spectr.* **40**: 915-20 (2009).

[3] O.E. Piro, G.A. Echeverría, A.C. González-Baró & E.J. Baran, *J. Coord. Chem.* **68**: 3776-87 (2015).

[4] O.E. Piro, G.A. Echeverría, A.C. González-Baró & E.J. Baran, *Phys. Chem. Minerals* **43**: 287-300 (2016).

[5] E.J. Baran, *Chem. Erde-Geochem.*, en prensa (doi [10.1016/j.chemer.2016.06.005](https://doi.org/10.1016/j.chemer.2016.06.005)).