

BIBLIOGRAFIA DE J.-R. PARGA

- 1969 - Consideraciones sobre la paleogeografía durante el Cámbrico y el Ordovícico en Asturias y Norte de León. *Bol. Geol. Min.*, 80 (2), pp. 124-128.
Vulcanismos del Paleozoico inferior en el NW de la Península Ibérica. *Tesis de Licenciatura, Universidad de Oviedo* (Inédita).
Sobre la distribución de las manifestaciones efusivas en el Cámbrico de Asturias y León. *Com. Serv. Geol. Portugal*, 53, pp. 43-56.
(En colaboración con P. FLOOR, R. CAPDEVILA, C. TEIXEIRA y PH. MATTE). Carte Géologique du Nord-Ouest de la Peninsule Ibérique (Hercynien et Ante-Hercynien), échelle 1 : 500.000. *Publ. Serv. Géol. Portugal*.
Spätvariszische Bruchsysteme im Hesperischen Massiv. *Geol. Rundschau*, 59 (1), pp. 323-336.
Sistemas de fracturas tardihercínicas del Macizo Hespérico. *Trab. Lab. Geol. Lage*, 37, pp. 3-15.
Consideraciones sobre la erosión fameniense en la Cordillera Cantábrica. *Brev. Geol. Astur.*, 13 (4), pp. 46-48.
- 1970 - Evolución del Macizo Hespérico en los tiempos antemesozoicos y su relación con otras áreas europeas. *Bol. Geol. Min.*, 81 (2-3), pp. 115-143.
- 1971 - (En colaboración con R. VEGAS). Problems and discussion on Precambrian series of the Hesperian Massif (Western Iberian Peninsula). *Geol. Rundschau*, 61 (1), pp. 44-69.
Sobre el límite inferior del Cámbrico y la existencia de Eocámbrico en el Macizo Hespérico. *Bol. Geol. Min.*, 82 (3-4), pp. 234-238.
(En colaboración con C. LUQUE). Las series del Cámbrico inferior y Eocámbrico de la Cordillera Cantábrica. *Bol. Geol. Min.*, 82 (3-4), pp. 310-320.
- 1972 - (En colaboración con R. VEGAS). Precisiones sobre el Precámbrico y sus relaciones con el Paleozoico en la Sierra Morena Central. *Est. Geol.*, 28, pp. 167-172.
- 1974 - (En colaboración con R. VEGAS). El Precámbrico en el cinturón hercínico de la Península Ibérica. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, vol. I Centenario, pp. 329-345.
- 1976 - Vulcanismos del Paleozoico inferior de la Península Ibérica. *IV Reunión de Geología del Oeste peninsular, Salamanca-Coimbra*.

M. V. Doménech y J. Solans (*).—LA CRISTALOGRAFIA DEL MONOBORATO POTASICO HIDRATADO

Se denominan monoboratos a los compuestos de ácido bórico en los que la proporción boro/catión es igual a uno. Como ocurre en el resto de los boratos hidratados, se conocen sales con distinta proporción de agua, la cual sólo en parte es agua de cristalización. Se conocen cuatro monoboratos potásicos hidratados, que se diferencian por la proporción que presentan entre el agua y la sal anhidra.

El primer compuesto presenta una relación agua/sal igual a cuatro. Por ello su fórmula provisional podría escribirse como $\text{KBO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Esta sal fue obtenida por ROSENHEIM y LEYSER (1921) y confirmada su existencia por TOLEDANO (1964). Se forma a bajas temperaturas, ya que si bien la temperatura eutéctica entre este compuesto y el hielo es -20°C , deben llevarse las soluciones a temperaturas de -60°C para conseguir su formación. TOLEDANO y BENHASSAINE (1969) consideran que este compuesto es polimorfo, pero no diferencian cristalográficamente ambas fases, por lo que su afirmación sólo puede considerarse como posible. No se poseen datos cristalográficos de este compuesto. Boratos de fórmula análoga

(*) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Oviedo. Oviedo.

corresponden a sales de sodio, rubidio y cesio. De dos de ellos se conoce la estructura cristalina, son los compuestos de sodio, $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (BLOCK y PERLOFF, 1963) y de cesio $\text{CsB(OH)}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (ZVIEDRE y IEVINS, 1974). Ambos compuestos son nesoboratos, en los que el anión es de forma tetraédrica y de fórmula B(OH)_4^- .

El segundo borato potásico hidratado presenta una proporción agua/sal que está comprendida entre uno y dos, pero existe polémica sobre la composición exacta no totalmente resuelta. La primera cita de este compuesto es la de BERZELIUS (1835), quien lo obtiene a partir de un vidrio de fórmula KBO_2 , por fusión de ácido bórico y carbonato potásico, al disolverlo en una solución diluida de hidróxido potásico y efectuando la evaporación de la solución en un desecador sobre ácido sulfúrico y al vacío. ATTERBERG (1906) le supone la fórmula $\text{KBO}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, mientras que DUKELSKI (1906) considera que la composición corresponde a $\text{KBO}_2 \cdot 1,25 \text{H}_2\text{O}$. El compuesto fue analizado posteriormente por MENZEL (1927) quien acepta la fórmula de DUKELSKI y por FERRARI y MAGNANI (1939) que con unos resultados en el análisis casi idénticos a los del anterior autor acepta la fórmula de ATTERBERG. Este compuesto es obtenido asimismo por ROLLET y TOLEDANO (1962), quienes aceptan la fórmula de DUKELSKI y por lo tanto la proporción agua/sal de 1,25. El compuesto es estudiado asimismo por LEHMANN y GAUBE (1964), quienes determinan su diagrama de difracción de polvo cristalino y consideran que su fórmula estructural, deducida por el modo de deshidratarse el compuesto, es $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lo que da la proporción agua/sal de 1,33. TOLEDANO (1964) no acepta la fórmula y en su tesis doctoral insiste en la fórmula de DUKELSKI para este compuesto, considerando además que la estabilidad de esta fase corresponde a temperaturas entre 24° y 195°C . ZVIEDRE, OZOLS y IEVINS (1974) aceptan la fórmula de LEHMANN y GAUBE y determinan la estructura de este compuesto (Tabla I), para el que definen la fórmula estructural $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. La estructura ha sido resuelta por estos autores hasta un R convencional de 0,124 y en ella se localizan todos los átomos salvo los de hidrógeno. Esta estructura no puede considerarse de confianza y ha sido discutida por CLARK y CHRIST (1977). Un compuesto análogo es el de rubidio, que ha sido estudiado por TOLEDANO (1964) y LEHMANN y GAUBE (1965), quienes plantean la misma polémica con respecto de su composición que en la sal de potasio.

El tercer compuesto posee una proporción agua/sal igual a uno; su fórmula es por lo tanto $\text{KBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Este compuesto es obtenido por LEHMANN y GAUBE (1964) por hidratación de la sal anhidra. El único compuesto análogo que se conoce es el monoborato de cesio monohidratado, asimismo obtenido por LEHMANN y GAUBE (1965), quienes le suponen la fórmula CsBO(OH)_2 , lo que corresponde al anión BO(OH)_2^- , el cual es un inoborato cuya cadena está formada por tetraedros $\text{BO}_2(\text{OH})_2$.

El último compuesto posee una proporción agua/sal inferior a uno. El compuesto potásico ha sido obtenido por LEHMANN y GAUBE (1964) y TOLEDANO (1964). Los primeros consideran que su fórmula es $\text{KBO}_2 \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$; mientras que el segundo lo formula como $\text{KBO}_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$. Este producto es obtenido por

TABLA I

Estructura del trimonoborato potásico tetrahidratado (ZVIEDRE, OZOLS y IEVINS, 1974)

a = 7,81 Å	b = 13,71 Å	c = 8,80 Å
Z = 4	Grupo espacial	P na2 ₁
Fórmula	K ₃ B ₃ O ₄ (OH) ₄ · 2 H ₂ O	
Número de reflexiones usadas en la determinación de la estructura:		
736	R = 0,124	

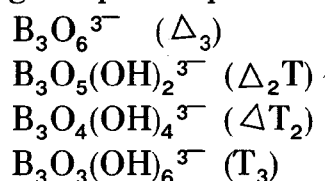
Coordenadas:

B	(1)	242	407	64
B	(2)	246	590	58
B	(3)	- 22	499	- 7
O	(1)	57	412	25
O	(2)	332	496	33
O	(3)	63	586	17
OH	(4)	266	373	224
OH	(5)	320	325	- 25
OH	(6)	325	667	- 39
OH	(7)	267	625	216
O	(8)	- 189	497	- 44
H ₂ O	(1)	332	339	571
H ₂ O	(2)	339	657	559

deshidratación parcial del compuesto $\text{KBO}_2 \cdot 1,33 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{KBO}_2 \cdot 1,25 \text{H}_2\text{O}$ para TOLEDANO). Compuestos análogos se conocen para el sodio y el rubidio. El compuesto de rubidio ha sido estudiado por los mismos autores que el de potasio y con la misma polémica en cuanto a su composición. El borato sódico se formuló como $\text{NaBO}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ hasta que CORAZZA, SABELLI y MENCHETTI (1975) resuelven su estructura e indican como fórmula estructural $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2$, lo que da una relación agua/sal de 0,33. Si comparamos todos los diagramas de difracción de polvo cristalino publicados para las tres fases aparecen semejanzas y diferencias. Por desgracia la comparación no es definitiva debido a que los diagramas no son de alta precisión y en ocasiones son más parecidos diagramas de sales distintas que los que se supone que corresponden a la misma fase, pero han sido medidos por distintos autores.

Por todo ello puede considerarse que los llamados monoboratos forman realmente dos grupos distintos. A los pertenecientes al primero les llamamos monoboratos; la unidad fundamental es el anión tetraédrico $\text{B}(\text{OH})_4^-$, el cual puede polimerizar formando cadenas, y posiblemente pertenecen a este grupo los monoboratos con una proporción agua/sal igual a cuatro, dos o uno.

El segundo grupo lo forman los compuestos que denominamos tri-monoboratos, en los que la unidad fundamental es un anión en forma de anillo con tres átomos de boro y tres de oxígeno. El boro puede estar en coordinación tetraédrica o triangular por lo que existen cuatro aniones posibles teóricamente:



Δ indica boro en coordinación triangular y T boro en coordinación tetraédrica. Posiblemente pertenecen a este grupo los compuestos que presentan la relación agua/sal anhidra de 4/3 ó 1/3 y los monoboratos anhidros de sodio y potasio.

Parte experimental:

Se obtienen los cristales de trimonoborato potásico tetrahidratado $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ a partir de diversas soluciones de ácido bórico e hidróxido potásico para las que la proporción B/K es inferior a 1,25. Los tiempos transcurridos para la cristalización de este compuesto son largos, variando entre 12 y 21 meses. El pH de las soluciones en equilibrio con los cristales es de 11,4.

Los cristales obtenidos son tabulares de sección pseudo-hexagonal y presentan deliquesencia. El diagrama de difracción de polvo cristalino no coincide totalmente con los recogidos en la literatura. El material es muy soluble en agua y a 115°C sólo pierde 0,55 % de peso. Por absorción atómica se ha determinado que contiene un 37 % en peso de potasio, siendo el valor teórico para la fórmula $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ de 36,9 %. Por ello se acepta que se trata del compuesto con esta fórmula química.

Se ha obtenido el diagrama de difracción de polvo cristalino mediante un difractómetro de polvo Phillips. En la tabla II se recoge este diagrama y se compara con los anteriormente publicados por LEHMANN y GAUBE (1964) y TOLEDANO (1966). En la tabla III se compara el diagrama obtenido con el diagrama de difracción de polvo cristalino obtenido por TOLEDANO (1966) para el trimonoborato de rubidio tetrahidratado. En estas comparaciones debe tenerse en cuenta que ambos autores publican diagramas obtenidos mediante el uso de la cámara Debye-Scherrer.

Se ha efectuado la medida de dos cristales de este compuesto mediante un goniómetro óptico STOE. Usando los parámetros de la celda elemental dados por ZVIEDRE, OZOLS y IEVINS (1974), que corresponden a la relación paramétrica

$$a : b : c = 0,5697 : 1 : 0,6419$$

se dan símbolo a las caras presentes en los cristales. En la tabla IV se recogen los valores teóricos y experimentales de las coordenadas esféricas y los símbolos de las caras presentes. En dicha tabla se indica con la letra n el número de caras que se han usado para calcular los valores de las coordenadas esféricas. Es de destacar que la relación paramétrica dada por los autores rusos provoca la aparición de pseudosimetría pues se cumple que:

TABLA II

Diagrama de difracción de polvo cristalino de $K_3B_3O_6 \cdot 4 H_2O$

Este trabajo		LEHMANN		TOLEDANO	
d	I	d	I	d	I
7,405	20	5,54	30	5,50	60
5,308	4	4,53	10	4,49	30
3,685	68	3,77	60	3,97	30
3,110	15	3,19	60	3,76	80
2,976	100	2,998	100	3,42	10
2,865	76	2,763	30	3,20	80
2,820	36	2,607	10	2,97	100
2,635	32	2,468	60	2,74	30
2,605	15	2,380	30	2,61	50
2,454	4	2,254	100	2,51	60
2,378	22	1,957	60	2,49	60
2,296	38	1,903	30	2,395	60
2,223	24	1,852	30	2,285	30
2,147	2	1,811	10	2,255	100
2,039	16	1,752	10	1,955	60
1,967	6	1,692	10	1,915	30
1,861	10	1,637	10	1,855	60
1,850	14	1,600	10	1,815	10
1,836	15			1,760	10
1,796	12			1,704	10
1,752	11			1,640	10
1,633	5			1,609	30
1,585	4				

$$b/a = 1,755 = \sqrt{3,08} \approx \sqrt{3}$$

$$c/a = 1,127 = 2/\sqrt{3,15} \approx 2/\sqrt{3}$$

Como se ha indicado los cristales de este borato son tabulares. Aparece una cara desarrollada de forma hexagonal, rodeada de caras de forma prismática; a la primera cara nos referimos en lo que sigue como pinacoide. Se han realizado cuatro grupos de diagramas Weissenberg, mediante una cámara STOE. Se ha tomado como eje de giro del cristal en cada grupo respectivamente las tres aristas que limitan el pinacoide y la dirección perpendicular a éste. En los dos primeros casos aparecen en el registro de la red recíproca un gran número de niveles, los cuales están separados en un caso por una distancia igual a $0,0234 \text{ \AA}^{-1}$ y en el otro la distancia es igual a $0,0523 \text{ \AA}^{-1}$. En el tercer caso la periodicidad medida a lo largo del eje de giro es de $11,1 \text{ \AA}$ y se observa una extinción sistemática en todas las reflexiones hkl de tipo

$$h + l = 2n$$

TABLA III

Diagramas de difracción de polvo cristalino de los trimonoboratos tetrahidratados de potasio y rubidio

$K_3B_3O_6 \cdot 4 H_2O$ Este trabajo		$Rb_3B_3O_6 \cdot 4 H_2O$ Toledano (1966)	
d	I	d	I
7,405	20	7,00	30
5,308	4	5,57	60
3,685	68	4,62	80
3,110	15	4,04	80
2,976	100	3,87	80
2,865	76	3,50	60
2,820	36	3,48	60
2,635	32	3,25	100
2,605	15	3,05	100
2,454	4	2,83	10
2,378	22	2,78	80
2,296	38	2,63	80
2,223	24	2,55	80
2,147	2	2,53	80
2,039	16	2,45	60
1,967	6	2,33	100
1,861	10	2,29	80
1,850	14	2,20	10
1,836	15	2,07	10
1,796	12	2,00	80
1,752	11	1,99	60
1,633	5	1,97	30
1,585	4	1,95	10
		1,94	80
		1,88	80
		1,85	10
		1,79	60
		1,74	60
		1,69	30
		1,636	80
		1,577	30

La orientación de más fácil interpretación es la cuarta, a partir de la cual obtenemos las siguientes dimensiones:

$$a = 11,12 (14) \text{ \AA} \quad b = 9,57 (7) \text{ \AA} \quad c = 17,04 (16) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

TABLA IV

Valores teóricos y experimentales de las coordenadas esféricas de las caras presentes en los cristales de $K_3B_3O_6 \cdot 4 H_2O$

(hkl)	Valores teóricos		Valores experimentales				
	\varnothing	ρ	\varnothing	σ	ρ	σ	n
(001)	—	0°					
(010)	0°	90°					
(120)	41° 16,4'	90°	41° 14,5'	38'			6
(302)	90°	59° 23,3'			59° 52'	12'	4
(102)	90°	29° 23,8'			30° 24'	9'	2
(142)	23° 41,7'	54° 29,9'	23° 22'	1° 2'	54° 56'	34'	8

Esta celda no coincide con la dada anteriormente por ZVIEDRE, OZOLS y IEVINS (1974) aunque presenta un volumen doble de aquélla.

El aspecto que presentan las distintas placas obtenidas permiten suponer que nos encontramos frente a una macla y que la celda determinada está relacionada con la subred de la macla. En la figura 1 se representan las redes de los cristales para una macla séxtuple según las leyes (110) y (001), a partir de los valores obtenidos por los autores soviéticos y su relación con la subred obtenida a partir de las placas Weissenberg. La relación entre la celda definida por ZVIEDRE, OZOLS y IEVINS y la obtenida por nosotros viene dada por la matriz de transformación:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1/3 & 0 \\ -3/4 & 3/4 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Como se ve en dicha figura la subred de la macla es una red de mayor volumen siendo la matriz de transformación entre la red cristalina y la subred de macla:

$$\begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 \\ -3 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Por ello el volumen de la celda de la subred es 24 veces mayor que la de la celda elemental.

Conclusiones:

Si comparamos los resultados obtenidos con los datos que se recogen en la bibliografía podemos destacar los siguientes hechos:

- La determinación de la estructura de este cristal por ZVIEDRE, OZOLS y IEVINS (1974) sólo puede considerarse como una aproximación a la posible estructura como indica el índice de acuerdo R obtenido por estos autores. CLARK y

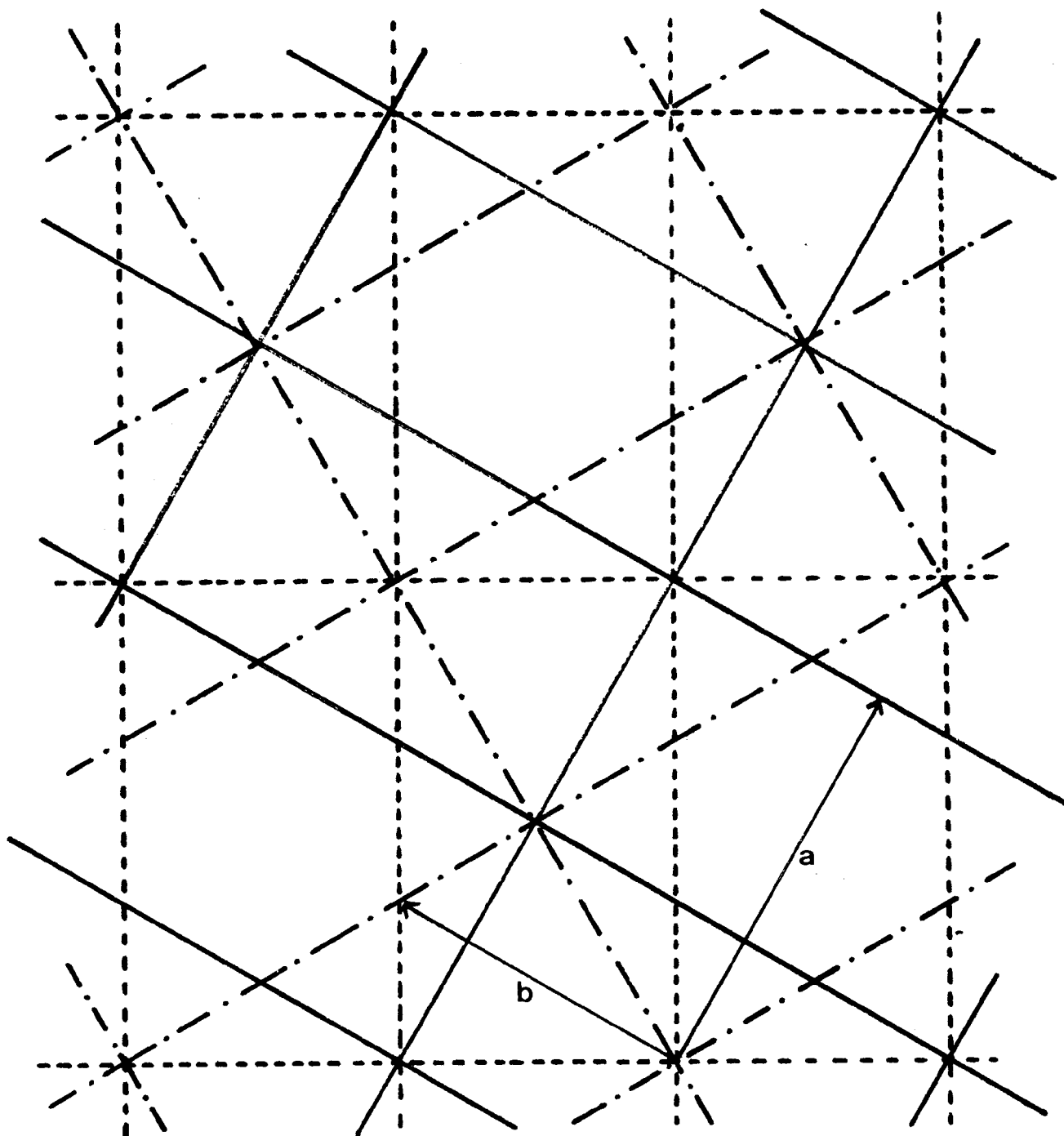


Fig. 1.-Relación entre las redes cristalinas de tres individuos maclados según (110); — Cristal 1; - - - Cristal 2; - · - · - Cristal 3; con las dimensiones obtenidas a partir de las placas Weissenberg.

CHRIST (1977) ya hacen notar que la coordinación de las moléculas de agua y del átomo de oxígeno unido al boro en coordinación triangular presenta aspectos sorprendentes. Precisamente estos dos autores suponen que se trata de átomos de oxígeno en estado resonante entre OH y OH₂ para salvar estos detalles.

- Además de este detalle debe hacerse notar que tanto TOLEDANO como LEHMANN y GAUBE consideran que las estructuras de $K_3B_3O_6 \cdot 4 H_2O$ y de $K_3B_3O_6 \cdot H_2O$ están relacionadas. La de este compuesto no es conocida y de la

comparación de los diagramas de difracción de polvo cristalino no se deduce con certeza que este compuesto sea isotípico con $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2$. Pero debe hacerse notar que la estructura de este compuesto y la del trimonoborato potásico no son comparables, ya que los aniones son del grupo ΔT_2 en el caso del compuesto de potasio y $\Delta_2 T$ en el caso del compuesto de sodio.

- La morfología, la presencia y ley de las maclas presentes y el aspecto de los diagramas de difracción no encajan completamente con la estructura supuesta por ZVIEDRE, OZOLS y IEVINS para este compuesto.

Es por ello que se deduce la necesidad de continuar el estudio de este compuesto con la finalidad de determinar con mayor precisión la estructura cristalina, labor en la que se está trabajando.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo es parte de la tesis doctoral del primer autor. Nuestro agradecimiento a Prof. D. J. Coca por haber permitido realizar en su Departamento de Química Técnica el análisis del compuesto por técnicas de absorción atómica.

BIBLIOGRAFIA

- ATTERBERG, A. (1906).-Zeit. fur anorg. Chemie 48, 367-371 en *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Bor.*, p. 92, 1926.
- BLOCK, S., PERLOFF, A. (1963).-The direct determination of the crystal structure of $\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.*, 16, 1233-1238.
- BERZELIUS, J. J. (1835).-Ann. Phys. Serie 2, 34, 568 en *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Kalium.*, 808-816, 1937.
- CLARK, J. R., CHRIST, C. L. (1977).-Unusual hydrogen bonding in some hydrated borate structures. *Acta Cryst.*, B 33, 3272-3273.
- CORAZZA, E., MENCHETTI, S., SABELLI, C. (1975).-The crystal structure of $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2$. *Acta Cryst.*, B 31, 1993-1997.
- DUKELSKI (1906).-Zeit. fur anorg und allg. Chem. 50, 41 en *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Kalium.*, 808-816, 1937.
- FERRARI, A., MAGNANI, A. (1939).-Ricerche sui poliborati I Borati alcalini. *Gazz chim. It.*, 69, 275-284.
- LEHMANN, H. A., GAUBE, W. (1964).-Ueber die Hydrate des Kalium (1 : 1)-borates. *Zeit. fur anorg. und allg. Chem.*, 329, 190-202.
- LEHMANN, H. A., GAUBE, W. (1965).-Zur Kenntniss der Rubidium- und Caesium (1 : 1)- borate und ihrer Hydrate. *Zeit. fur anorg. und allg. Chem.*, 335, 50-60.
- MENZEL (1927).-Zeit. fur anorg. und allg. Chem. 166, 75 en *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Kalium.*, 808-816, 1937.
- ROLLET, A. P., TOLEDANO, P. (1962).-Le systeme ternaire eau -anhydride borique- oxyde de potassium. *Comptes rendus.*, 255, 2261-2263.
- ROSENHEIM, A., LEYSER, F. (1921).-Zeit. fur anorg. und allg. Chem. 119, 11 en *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Kalium.*, 808-816, 1937.
- TOLEDANO, P. (1964).-Contribution a l'étude des borates de potassium et de rubidium. *Gauthier Villars. Paris*, 64 pp.
- (1966).-Contribution a l'étude radiocristallographique de quelques borates de potassium et de rubidium. *Bull Soc. chim. Fr.*, 1966, 2302-2309.
- , BENHASSAINE, A. (1969).-Nouveaux équilibres du systeme ternaire eau -oxyde de potassium- anhydride borique, aux basses temperatures. *Comptes rendus.*, 268, 412-415.
- ZVIEDRE, I., IEVINS, A. F. (1974).-Estructura cristalina del metaborato de cesio tetrahidratado (en ruso) *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis. Kim. Ser.*, 1974, 401-405 en *Chemical Abstracts* 81, 178300 h, 1974.
- , OZOLS, J. K., IEVINS, A. F. (1974).-Estructura cristalina del metaborato potásico hidratado. *Latv PSR Zinat Akad. Vestis. Kim. Ser.*, 1974, 387-394 en *Chemical Abstracts* 81, 178301 j, 1974.