

Prov. T 9-61
(1)

R. 48.802
B-137-143

C.

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS FORMADOS POR LOS IONES
DE LOS ELEMENTOS DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION
CON EL ACIDO 1,3-DIMETIL-VIOLURICO

T
10
152

Por

M^a ANGUSTIAS ROMERO MOLINA

Memoria presentada para aspirar al
Grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas
Granada, 26 de febrero de 1980

Fdo. M^a Angustias Romero Molina
Lda. en Ciencias, Sección de Químicas

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Fdo. Prof. Dr. D. Juan de
Dios López González. Catedrático
co-Director del Departamento
de Química Inorgánica de la Fa-
cultad de Ciencias de la Univer-
sidad de Granada.

Fdo. Prof. Dr. D. Cristóbal Valenzue-
la Calahorro. Catedrático de Química
Inorgánica de la Facultad de Ciencias
de Badajoz de la Universidad de Extre-
madura.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento 619590416
Nº Copia 12116681X



ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS FORMADOS POR LOS IONES DE LA
PRIMERA SERIE DE TRANSICION Y EL ACIDO
1,3-METIL-VIOLURICO

Tesis presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias
Sección de Químicas

Por

MA ANGUSTIAS ROMERO MOLINA

Realizada bajo la dirección de los catedráticos Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y Prof. Dr. D. Cristóbal Valenzuela Calahorro, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 15 de marzo de 1980 en dicha Facultad por el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE: D. Juan de Dios LÓPEZ GONZALEZ, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Granada.

VOCALES: D. Fermin CAPITAN GARCIA, Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Granada.

D. Benito RODRIGUEZ RIOS, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de La Láguna.

D. Fernando CAMACHO RUBIO, Catedrático de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de Granada.

SECRETARIO: D. Cristóbal VALENZUELA CALAHORRO, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Badajoz.

Calificación obtenida:
SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"

A mis padres

A Mariano

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. Cristobal Valenzuela Calahorro y al Prof. Dr. D. Juan de Dios López González, Directores de esta Tesis, cuyo estímulo y constante guía han sido decisivos en la realización de este trabajo.

Al Dr. D. Daniel Martín Ramos por su inapreciable cooperación en la realización del trabajo experimental correspondiente a la Difracción de Rayos X.

A los doctores Salas, Galisteo, López Garzón, Girela, Dios y Melgarejo por su valiosa colaboración y sugerencias en diferentes aspectos de este trabajo. A mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica y a todas aquellas personas, no pertenecientes al mismo, que de una u otra forma me han ayudado, en especial a Antonio Matilla.

A la Srta. Gloria Liñán Cabrera por el interés y eficacia mostrados en los trabajos mecanográficos relativos a la confección de este trabajo.

INDICE

INDICE

	<u>Págs.</u>
I.- <u>INTRODUCCION</u>	1
1.1.- COMPUESTOS DE COORDINACION	1
1.2.- ACIDO 1,3-DIMETIL-VIOLURICO(1,3-DIMETIL-2, 4-DIOXO-6-HIDROXO-5-NITROSO-1,2,3,4-TETRA- HIDRO-PIRIMIDINA)	4
1.3.- OBJETO DEL TRABAJO	9
II.- <u>MATERIALES UTILIZADOS</u>	11
2.1.- ESPECTROCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA..	11
2.2.- DETERMINACION DEL PH	11
2.3.- CONTROL DE TEMPERATURAS	11
2.4.- ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA	12
2.5.- ESPECTROMETRIA DE MASAS	12
2.6.- VALORACIONES POTENCIOMETRICAS	12
2.7.- VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS.....	12
2.8.- ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.	13
2.9.- ESTUDIO TERMICO	13
2.10.-MEDIDAS MAGNETICAS	13
2.11.-DIFRACCION DE RAYOS X	14
2.12.-PROPIEDADES OPTICAS	14
2.13.-REACTIVOS UTILIZADOS	14
2.14.-OTRO MATERIAL	15
III.- <u>METODOS EXPERIMENTALES</u>	17
3.1.- SINTESIS Y ESTUDIO DEL ACIDO 1,3-DIMETIL- VIOLURICO	17
3.1.1.- Sintesis del ácido 1,3-dimetil-violúrico.....	17

3.1.2. - Caracterización del ácido 1,3-dimetil-violúrico	18
3.1.2.1. - Análisis Químico	18
3.1.2.2. - Deseccación	18
3.1.2.3. - Determinación de la masa molecular	18
3.1.2.4. - Espectroscopía visible y ultravioleta	19
3.1.2.5. - Espectroscopía infrarroja.....	19
3.1.3. - Caracter ácido-base	19
3.2. - ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DEL PRIMER PERIODO DE TRANSICION Y EL ACIDO 1,3-DIMETIL-VIOLURICO	20
3.2.1. - Estequiometría de las especies complejas formadas	20
3.2.1.1. - Método conductimétrico	20
3.2.1.2. - Método potenciométrico	21
3.2.1.3. - Métodos espectrofotométricos....	22
3.2.1.3.1. - Selección de la longitud de onda de trabajo	22
3.2.1.3.2. - Determinación del pH óptimo	23
3.2.1.3.3. - Método de Job.....	24
3.2.1.3.4. - Método de Yoe-Jones.	24
3.2.1.3.5. - Método de Harvey-Manning	25
3.3. - CONSTANTES DE ESTABILIDAD	25

3.4. - OBTENCION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION ENTRE EL ACIDO 1,3-DIMETIL-VIOLURICO Y LOS CATIONES DE LOS ELEMENTOS DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION,.....	26
3.4.1. - Sistema L-H/ $\text{Cl}_3\text{Ti}^{\text{III}}$	27
3.4.2. - Sistema L-H/ $\text{Cl}_3\text{V}^{\text{III}}$	27
3.4.3. - Sistema L-H/ $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}^{\text{III}}$	28
3.4.4. - Sistema L-H/ $(\text{NO}_3)_2\text{Mn}^{\text{II}}$	28
3.4.5. - Sistema L-H/ $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}^{\text{III}}$	28
3.4.6. - Sistema L-H/ $\text{SO}_4\text{Fe}^{\text{II}}$	29
3.4.7. - Sistema L-H/ $(\text{NO}_3)_2\text{Co}^{\text{II}}$	29
3.4.8. - Sistema L-H/ $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}^{\text{II}}$	29
3.4.9. - Sistema L-H/ $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}^{\text{II}}$	30
3.4.10. - Sistema L-H/ $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}^{\text{II}}$	30
3.4.11. - Sistema L-H/ $(\text{NO}_3)_3\text{Ga}^{\text{III}}$	31
3.5. - ESTUDIO DE LAS FASES SOLIDAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS L-H/ $\text{M}^{\text{n+}}$	31
3.5.1. - Análisis Químico.....	31
3.5.2. - Espectroscopía en las zonas visibles y ultravioleta del espectro.....	32
3.5.3. - Espectroscopía en la zona infrarroja del espectro.....	32
3.5.4. - Densidades.....	33
3.5.5. - Difracción de rayos X.....	33
3.5.6. - Análisis térmico diferencial(ATD)y termogravimétrico (TG).....	35
3.5.7. - Medidas de susceptibilidad magnética.....	36
IV. - <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	39
4.1. - CARACTERIZACION Y ESTUDIO DEL ACIDO 1,3-DIMETIL-VIOLURICO.....	39

4.1.1.- Análisis químico y peso molecular	39
4.1.2.- Espectro de absorción de L-H en disolución acuosa, en las zonas del ultravioleta y del visible	40
4.1.3.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	40
4.1.4.- Caracter ácido	40
4.1.4.1.- Método de Speakman	40
4.1.4.2.- Método de Bjerrum	45
4.1.4.3.- Método de Chaberek y Martell,..	48
4.2.- ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DEL PRIMER PERIODO DE TRANSICION Y EL ACIDO 1,3-DIMETIL-VIOLURICO EN MEDIO ACUOSO	48
4.2.1.- Estequiometría de las especies complejas formadas en disolución	48
A.- Métodos conductimétricos	48
A.1.- Curvas de valoración conductimétrica.	48
B.- Curvas de valoración potenciométrica..	52
B.1.- Disoluciones con $[M^{n+}] / [L-H] = 1/1$.	52
B.2.- Disoluciones $[M^{n+}] / [L-H] = 1/2$...	52
C.- Métodos espectrofotométricos	57
C.1.- Método de Job.....	82
C.2.- Método de Yoe-Jones	82
C.3.- Método de Harvey-Manning.....	82
4.2.2.- Constantes de estabilidad	82
A.- Método de Bjerrum	82
B.- Método de Job	136
C.- Método de Yoe-Jones	136
4.3.- ESTUDIO DE LAS FASES SOLIDAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS $M^{n+}/L-H$, EN MEDIO ACUOSO....	136

4.3.1.- Sistema $Ti^{3+}/L-H$	136
A.- Análisis químico	140
B.- Espectro de absorción en las zonas - ultravioleta y visible	140
C.- Espectro de absorción en la zona del I.R.	140
D.- Estudio térmico	140
4.3.2.- Sistema $V^{3+}/L-H$	140
A.- Análisis químico	144
B.- Espectros de absorción en las zonas ultravioleta y visible	144
C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	144
D.- Estudio térmico	144
4.3.3.- Sistema $Mn^{2+}/L-H$	144
A.- Análisis químico	148
B.- Espectro de absorción en las zonas - ultravioleta y visible	148
C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	148
D.- Estudio térmico	148
E.- Susceptibilidades magnéticas	148
4.3.4.- Sistema $Fe^{2+}/L-H$	154
A.- Análisis químico	154
B.- Espectros de absorción en las zonas ultravioleta y visible	154
C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	154
D.- Estudio térmico	154
E.- Susceptibilidad magnética	160
F.- Densidad	160

4.3.5. - Sistema $Fe^{3+}/L-H$	160
A. - Análisis químico	160
B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	161
C. - Espectro de absorción en la zona del I.R.	161
D. - Estudio térmico	161
E. - Susceptibilidad magnética	161
4.3.6. - Sistema $Co^{2+}/L-H$	161
A. - Análisis químico	167
B. - Espectros de absorción en las zonas ultravioleta y visible	167
C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo	167
D. - Estudio térmico	167
E. - Susceptibilidad magnética	167
4.3.7. - Sistema $Ni^{2+}/L-H$	172
A. - Análisis químico	172
B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	172
C. - Espectro de absorción en las zonas del I.R.	172
D. - Estudio térmico	172
E. - Susceptibilidad magnética	178
F. - Densidad	178
4.3.8. - Sistema $Cu^{2+}/L-H$	178
A. - Análisis químico	178
B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible	178
C. - Espectro de absorción en la zona del I.R.	181

D. - Estudio térmico 181
E. - Susceptibilidad magnética 181
F. - Densidad 181
G. - Propiedades ópticas 181
H. - Difracción de rayos X 185

V. - DISCUSION DE RESULTADOS 191

5.1. - CARACTERIZACION Y ESTUDIO DEL ACIDO 1,3-DIMETIL-VIOLURICO 191
5.1.1. - Análisis químico y peso molecular 191
5.1.2. - Espectro de absorción de L-H en disolución acuosa, en las zonas del ultravioleta y del visible 192
5.1.3. - Espectro de absorción de L-H en la zona del infrarrojo 194
5.1.4. - Caracter ácido 196
5.2. - ESTUDIO DE LOS SISTEMAS $M^{n+}/L-H$ EN DISOLUCION ACUOSA 200
5.2.1. - Sistema $Ti^{3+}/L-H$ 200
5.2.2. - Sistema $V^{3+}/L-H$ 210
5.2.3. - Sistema $Cr^{3+}/L-H$ 217
5.2.4. - Sistema $Mn^{2+}/L-H$ 222
5.2.5. - Sistema $Fe^{2+}/L-H$ 230
5.2.6. - Sistema $Fe^{3+}/L-H$ 240
5.2.7. - Sistema $Co^{2+}/L-H$ 244
5.2.8. - Sistema $Ni^{2+}/L-H$ 253
5.2.9. - Sistema $Cu^{2+}/L-H$ 260
5.2.10. - Sistema $Zn^{2+}/L-H$ 281
5.2.11. - Sistema $Ga^{3+}/L-H$ 282

VI.- CONCLUSIONES 285

VII.- BIBLIOGRAFIA 291

1.- INTRODUCCION

I. - INTRODUCCION

1.1. - COMPUESTOS DE COORDINACION

El descubrimiento del cloruro de hexamincobalto (III), por Tassaert (1798), puede considerarse como el punto de partida de la química de los compuestos de coordinación, ya que el gran interés despertado por este compuesto fué la causa que indujo nuevas investigaciones tanto de esta sustancia como de otros complejos. Mediante las teorías químicas de la época no fué posible explicar las observaciones experimentales efectuadas por Tassaert. La explicación a las mismas no se encontraría hasta, aproximadamente, cien años después (1).

Investigaciones posteriores, realizadas por muy diversos investigadores han permitido establecer diferentes teorías, todas ellas encaminadas a resolver problemas relacionados tanto con la estructura como con el enlace y la estabilidad de los compuestos de coordinación de los metales de transición. No existe una única teoría que abarque todos los aspectos señalados del problema general, sino que se dispone de diferentes teorías, encaminadas cada una de ellas, a explicar uno o varios aspectos parciales del problema.

La atención dispensada, en los últimos años, a la química de los compuestos de coordinación de los metales de transición, ha sido la causa fundamental del desarrollo de diferentes teorías encaminadas a interpretar las propiedades de los compuestos de metales que tienen sus niveles d incompletos (2). Pero las causas del desarrollo y del auge espectacular de la química de la coordinación hay que buscarlas no solo en los avances realizados en el campo teórico, sino también

a los logros experimentales dentro del campo de la síntesis inorgánica, y en el ámbito de las aplicaciones de los compuestos de coordinación. - Se conocen, de hecho, millares de compuestos de coordinación, entre los que se encuentran numerosas sustancias de gran interés en Química Analítica, Agrobiología, Biología, Medicina, Tecnología, etc.

En los procesos bioquímicos intervienen numerosas especies complejas, algunas de ellas tan importantes y conocidas como la hemoglobina, la clorofila y la coenzima de la vitamina B₁₂ (3) (4) (5) (6).

Como es bien sabido, las sustancias denominadas "complejos", o compuestos de coordinación, están constituidas por un átomo o ión metálico central rodeado de iones negativos, moléculas neutras, otros átomos y, a veces, de iones positivos, unidos directamente al mismo, y a los cuales se les designa como ligandos.

Las propiedades de los complejos dependen, en consecuencia, tanto de las características del ión metálico central como de la naturaleza de los ligandos.

El comportamiento del ión metálico en el proceso de formación de una especie compleja viene determinado fundamentalmente por su carga, tamaño y configuración electrónica de la capa de valencia.

Respecto a los efectos de la carga y del tamaño del ión central, es sabido que actúan en forma complementaria. Cuanto mayor es la relación Z/r^2 tanto más estable suele ser en general, la especie compleja formada.

Por otra parte, el número atómico y la configuración electrónica de la capa de valencia del ión metálico central condicionarán en buena parte el valor del número de coordinación y la fortaleza del enlace metal-ligando. En este último aspecto conviene tener en cuenta que la carga, -

el tamaño y el tipo y número de orbitales vacíos condicionan el carácter ácido-base de dicho ión, el cual puede comportarse como ácido duro ó blando de Pearson (7).

En cuanto al ligando se refiere, su comportamiento en el proceso de formación del complejo, y en la estabilidad de éste, viene condicionado por la basicidad de sus átomos donadores, por el número de ellos y por su tamaño.

Dependiendo de cuáles sean los átomos donadores del ligando, éste se comportará como base dura o blanda de Pearson (7) y formará enlaces más o menos robustos con el ión central (ácido duro o blando, respectivamente). En general, cabe esperar que el enlace metal-ligando sea tanto más fuerte, y el complejo más estable, cuanto mayor sea la basicidad de los átomos donadores del ligando (1).

Los ligandos con más de un átomo básico coordinable pueden dar lugar a la formación de especies complejas más estables (quelatos) que los ligandos monodentados, ya que, en este caso, un solo ligando - polidentado puede sustituir a varios ligandos monodentados unidos inicialmente al ión metálico, originándose así un aumento en la entropía total del sistema, lo que tiende a estabilizarlo (8). La máxima estabilidad de los quelatos suele presentarse para aquellos que forman con el ión metálico anillos de cinco o seis miembros (9).

Por último, conviene tener en cuenta la posible existencia de impedimentos estéricos en la coordinación de los ligandos al ión central. Debido a ello los ligandos voluminosos suelen formar complejos menos estables que los ligandos de menor tamaño.

1.2.- ACIDO 1,3-DIMETIL-VIOLURICO (1,3-DIMETIL-2,4-DIOXO-6-HIDROXO-5-NITROSO-1,2,3,4-TETRAHIDRO-PIRIMIDINA)

Los derivados de la pirimidina presentan un gran interés actual, debido, por una parte, al desarrollo de los aspectos teóricos relacionados con estas sustancias y por otro, al hecho de que intervienen en múltiples procesos químicos tanto de aplicación industrial como de gran interés biológico.

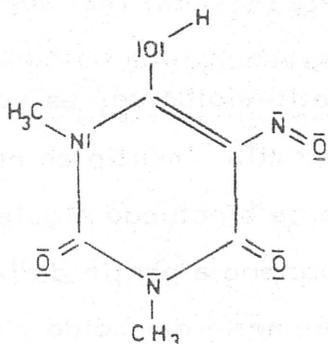
Desde el punto de vista biológico los derivados de las pirimidinas constituyen un grupo importante de compuestos, debido a que el núcleo pirimidínico se encuentra en sustancias muy diversas, tales como el ácido úrico y los ácidos nucleicos. Por otra parte la intervención de algunos derivados de la pirimidina en importantes enzimas, así como en reguladores del crecimiento celular deja entrever la posibilidad de que tales compuestos intervengan de alguna manera en los procesos bioquímicos. En efecto, tal intervención se observa claramente en muchos casos, tales como en los barbitúricos, los cuales ejercen acción hipnótica y soporífera (10).

Por otra parte, en el campo farmacológico, se emplean derivados de la pirimidina en el control de enfermedades circulatorias (11), en la prevención del infarto de miocardio (12), como antiinflamatorios (13), anticoagulantes (14), hipoglucemiantes (15), para combatir el hipertinoidismo (14) (16) (17), en el control del proceso de crecimiento celular (18), anticancerígenos (19) (20) (21) (22), antivirásico (23) (24) (25), para combatir la malaria (26), etc.

En el campo industrial se encuentran derivados pirimidínicos en la composición de determinados insecticidas (27), fungicidas (28) - (29), plásticos (30), películas fotosensibles (31), etc.

El mecanismo de acción biológica de los derivados de la pirimidina no es, en general, conocido. Se sospecha que, en muchos casos, puede entrañar la formación de especies complejas en las cuales las citadas sustancias se coordinan, como ligandos, a un ión metálico, de entre los presentes en el correspondiente biosistema; estos iones son esenciales para el funcionamiento y desarrollo del mismo. El efecto producido por los iones metálicos unidos a ligandos derivados del núcleo de la pirimidina, puede conducir a obtener información que pueda ayudar a conseguir un mejor conocimiento del complicado papel de los derivados pirimidínicos en los procesos biológicos que tienen lugar en los sistemas vivos (32) (33). Por esta razón, se vienen realizando desde hace varios años, estudios encaminados a determinar el comportamiento, como posibles ligandos, de pirimidinas sustituidas. Se han estudiado, asimismo, las especies complejas formadas al coordinarse a iones de los metales de transición (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40). Precisamente dentro de esta línea puede incluirse el trabajo realizado por nosotros, y del que se da cuenta en la presente memoria.

El ligando utilizado en este trabajo ha sido el 1,3-dimetil-2,4-dioxo-6-hidroxi-5-nitroso-1,2,3,4-tetrahidropirimidina, designado comunmente como ácido 1,3-dimetil-violúrico.



(1.1)

La elección de esta sustancia como objeto de estudio ha venido condicionada por diversos factores; fundamentalmente, ha influido en esta elección el posible interés farmacológico, así como su interés analítico y su posible comportamiento como ligando, frente a los iones de los elementos de transición.



Bajo el punto de vista químico, el ácido 1,3-dimetil-violúrico puede considerarse como derivado del ácido barbitúrico, el cual presenta interés dentro del campo de la farmacología, como hipnótico, sedante y anestésico. Estas propiedades las muestran también, en mayor o menor extensión, un cierto número de derivados del ácido barbitúrico, designados bajo el nombre genérico de "barbitúricos" (41).

En el aspecto analítico, conviene tener en cuenta que tanto el ácido violúrico (42) como el 1,3-dimetil-violúrico (43) son reactivos utilizados con éxito en la determinación cuantitativa de los metales alcalinos y alcalinotérreos.

Por último, a la vista de la estructura molecular del ácido 1,3-dimetil-violúrico (1.1), y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en trabajos realizados con otras sustancias análogas (34) (38) (40), cabe pensar en la posibilidad de que este compuesto pueda comportarse como ligando, frente a iones de los elementos de transición, de lo que, por otra parte, existen ciertos antecedentes bibliográficos (44) (45) (46). De acuerdo con lo ya indicado anteriormente, cabe pensar en la posibilidad de que los posibles complejos formados puedan presentar un potencial interés biológico.

El ácido 1,3-dimetil-violúrico, es conocido desde hace muchos años, apareciendo en bibliografía múltiples referencias al mismo. La síntesis de esta sustancia se ha efectuado siguiendo procedimientos diversos. Así, Biltz (47) (48) lo obtiene a partir de la cafeína, mientras que Leermaekers (44) lo obtiene a partir del ácido dimetil barbitúrico, tratándolo con ClH conc. y NO_2Na . Galisteo (34) y Blicke (49) obtienen ácido 1,3-dimetil-violúrico por hidrólisis, en medio ácido, del 1,3-dimetil-4-amino-5-nitroso-uracilo. De esta manera se obtiene el ácido 1,3-dimetil-violúrico en forma de agujas incoloras que, disueltas en agua dan a la



Es obvio señalar que las diferentes formas tautómeras, que se han designado como (1.I), (1.III) y (1.IV) tendrán diferente estabilidad, dependiendo ésta, en mayor o menor extensión, de las condiciones del medio en que se encuentre. Asimismo, se comprende fácilmente que el comportamiento químico del ácido 1,3-dimetil-violúrico dependerá, en gran parte, de la forma tautómera más estable en el medio en que se ensaye dicho comportamiento.

De acuerdo con la forma tautómera (1.I), debido al grupo fenólico sustituyente en la posición seis, cabría esperar que el ácido 1,3-dimetil-violúrico se comportase como un ácido monoprótico débil. Análogo comportamiento tendría si la forma tautomérica estable fuese la (1.III) o la (1.IV), aun cuando el valor de K_a variará de uno a otro caso.

Por otra parte, a la vista de las posibles estructuras (1.I), (1.III) y (1.IV) se comprende fácilmente que, tanto en la forma molecular como en forma aniónica, el ácido 1,3-dimetil-violúrico podría actuar como ligando monodentado, bidentado o incluso como polidentado. Como ligando monodentado, podría coordinarse a través de los átomos básicos (oxígeno o nitrógeno) de los grupos 2-oxo, 4-oxo, 5-nitroso y 6-hidroxo. Como ligando bidentado, se coordinaría a través de los átomos con pares de electrones sin compartir (N y O) de grupos sustituyentes vecinos (5-nitroso y 6-hidroxo ó 4-oxo). Dado que el grupo nitroso puede coordinarse a través de los átomos de nitrógeno y de oxígeno, habría que considerar ambas posibilidades. Si se coordina a través del átomo de nitrógeno, daría lugar a la formación de anillos pentagonales con el ión metálico. Cuando la coordinación al ión metálico se hiciera por el átomo de oxígeno del grupo 5-nitroso, los correspondientes anillos de quelato serían hexagonales.

También podría coordinarse, como ligando polidentado, a través de los átomos básicos de los sustituyentes en posiciones 2, 4, 5 y 6.

Ahora bien, dada la estructura de la molécula (o del anión) del ácido 1,3-dimetil-violúrico, no podría unirse por más de dos de esos átomos a un determinado catión, utilizando los otros átomos básicos para unirse a cationes diferentes; lo que originaría - de producirse - la formación de complejos polinucleares.

Conviene hacer constar que, dada la complejidad de la molécula del ácido 1,3-dimetil-violúrico, no es posible establecer a priori si se comportará como ligando monodentado, bidentado o polidentado; y menos aún cuáles serán los átomos de dicha molécula (o del correspondiente anión) que se coordinarán directamente al ión metálico.

1.3. - OBJETO DEL TRABAJO

Como ya se ha indicado anteriormente (apartado 1.2), el interés biológico de ciertos derivados de la pirimidina, unido a la escasa información existente acerca del mecanismo de acción de los mismos, ha suscitado el interés de muchos investigadores, que los han tomado como objeto de estudio, partiendo de puntos de vista muy diversos. Uno de los aspectos abordados en los últimos años, ha sido el estudio de estos compuestos como posibles ligandos, frente a los iones de los metales de transición (34) (35) (38) (39) (40).

Continuando con esta línea de investigación, en el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento del ácido 1,3-dimetil-violúrico frente a iones de los elementos del primer periodo de transición.

La realización del presente trabajo ha comprendido dos etapas claramente diferenciadas. La primera ha consistido en la obtención del

ácido 1,3-dimetil-violúrico, siguiendo para ello un método de síntesis ya descrito, así como la caracterización y estudio del producto de síntesis, a fin de completar la información existente en bibliografía sobre dicha sustancia.

En una segunda etapa se ha estudiado la reaccionabilidad del ácido 1,3-dimetil-violúrico frente a algunos iones de los elementos de la primera serie de transición. En esta etapa se ha estudiado la estequiometría y la estabilidad de las especies complejas formadas en disolución. Asimismo, se ha procedido a la preparación y estudio de diferentes fases complejas sólidas.

Con todo ello, se ha pretendido contribuir, por una parte, al estudio de un ligando de potencial interés biológico; y, por otra parte, a la identificación y preparación de especies complejas formadas entre algunos iones de los elementos de la primera serie de transición y el ácido 1,3-dimetil-violúrico.

II. - MATERIALES UTILIZADOS

Los datos de esta investigación se utilizaron para el estudio de los efectos de la contaminación atmosférica en la salud humana.

II.- MATERIALES UTILIZADOS

En la realización del presente trabajo, se han empleado los equipos, productos y material que se describe a continuación.

2.1.- ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA

Los espectros de absorción en las zonas del visible y del ultravioleta, de las sustancias empleadas en este trabajo, así como las medidas de absorbancia que se han estimado necesarias, se han efectuado en un espectrofotómetro Beckman Acta Century III.

Las células espectrofotométricas utilizadas han sido, en todos los casos, de un centímetro de espesor óptimo y construidas en cuarzo.

2.2.- DETERMINACION DE pH

Las medidas de pH efectuadas en este trabajo se han llevado a cabo en un equipo "Orion" Mod 801 de escala digital.

2.3.- CONTROL DE TEMPERATURAS

Para el mantenimiento y control de la temperatura, en aquellos casos en que ha sido necesario trabajar a temperatura constante, se ha empleado un equipo termostático "Hermin" provisto de sistema circulatorio,

capaz de mantener la temperatura entre 0°C y 100°C , con un error de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

2.4. - ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA

Los espectros de absorción en la zona infrarroja del espectro se han registrado en equipos Beckman IR 20 y Zeiss I.M.R. 16.

2.5. - ESPECTROMETRIA DE MASAS

Las masas moleculares de las sustancias orgánicas estudiadas se han determinado por espectrometría de masas, usando para ello un equipo Hewlett Packard 5930-A.

2.6. - VALORACIONES POTENCIOMETRICAS

Las valoraciones potenciométricas del ácido 1,3-dimetil-violúrico en disolución acuosa de fuerza iónica 0.1M de NO_3K , así como las de otras disoluciones acuosas conteniendo este reactivo e iones de los metales del primer periodo de transición, se han llevado a cabo en un equipo Radiometer, TTT, 60, provisto de registrador gráfico.

2.7. - VALORACIONES CONDUCTIMETRICAS

Las valoraciones conductimétricas del ácido 1,3-dimetil violúrico en disolución acuosa, así como las de otras disoluciones acuosas conteniendo este reactivo e iones de los metales del primer periodo de transición, se han llevado a cabo en un equipo constituido por un conductímetro

"Radiometer" C.D.M. 3, una autobureta TTT 60 y un registro gráfico, todo ello de la misma casa.

2.8. - ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

La determinación de algunos de los metales en las especies complejas sólidas preparadas por nosotros, se ha llevado a cabo mediante el empleo de un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer mod. 290 .

2.9. - ESTUDIO TERMICO

El estudio del comportamiento térmico de los productos sólidos formados al reaccionar el ácido 1,3-dimetil violúrico con los iones de los metales de la primera serie de transición, se ha efectuado mediante los diagramas de análisis térmico diferencial (A.T.D.) y de termogravimetría (T.G.), obtenidos en un equipo Mettler, T.A. 2 . Asimismo, se ha utilizado un calorímetro diferencial Mettler T.A. 2000 para el registro de los correspondientes diagramas de A.T.D.

2.10. - MEDIDAS MAGNETICAS

Para la determinación de las susceptibilidades magnéticas, a temperatura ambiente, se ha utilizado un equipo constituido por un electroimán New port de $1\frac{1}{2}$ pulgadas, Tipo C y una microbalanza Staton S.M. 12 .

2.11.- DIFRACCION DE RAYOS X

Para la obtención de los difractogramas de rayos X se ha empleado un equipo PHILIPS P.W. 1060, utilizando la radiación K_{α} del Cu y filtro de níquel.

La intensidad de corriente ha sido de 28 mA y tensión de 36KV.

2.12.- PROPIEDADES OPTICAS

Se ha utilizado para el estudio de las propiedades ópticas, un microscopio Leitz Dialuz, provisto de platina teodolítica de cuatro ejes UT-4.

2.13.- REACTIVOS UTILIZADOS

En la realización del presente trabajo se han utilizado los siguientes reactivos:

- En la síntesis del ácido 1,3-dimetil violúrico dispusimos del 1,3, dimetil-4, amino-5, nitroso-uracilo obtenido en la forma descrita por Galisteo (34).

- Para el estudio de la reaccionabilidad del ácido 1,3-dimetil violúrico en disolución acuosa, frente a iones de los elementos del primer periodo de transición, se han empleado los reactivos siguientes:

NO_3K

Carlo Erba R.A

NaOH

Carlo Erba R.A

ClH	Merck R.A
SO ₄ H ₂	Probus R.A
COOH-C ₆ H ₄ -COO K	Carlo Erba R.A
ascarita	Carlo Erba R.A
Cl ₃ Ti	Carlo Erba R.A
Cl ₃ V	Merck R.A
(NO ₃) ₃ Cr. 9H ₂ O	Carlo Erba R.A
(NO ₃) ₂ Mn	Carlo Erba R.A
SO ₄ Fe. 7H ₂ O	Probus R.P
(NO ₃) ₃ Fe. 9H ₂ O	Carlo Erba R.A
(NO ₃) ₂ Co. 6H ₂ O	Carlo Erba R.A
(NO ₃) ₂ Ni. 6H ₂ O	Carlo Erba R.A
(NO ₃) ₂ Cu. 3H ₂ O	Carlo Erba R.A
(NO ₃) ₂ Zn. 6H ₂ O	Carlo Erba R.A
(NO ₃) ₃ Ga. 8H ₂ O	Merck R.A
NO ₃ H	Carlo Erba R.A
BiO ₃ Na	Carlo Erba R.A
MnO ₄ K	Carlo Erba R.A
P ₄ O ₁₀	Probus R.P

2. 14. - OTRO MATERIAL

Aparte de los equipos y reactivos especificados en los apartados anteriores, en la realización del presente trabajo se ha utilizado todo el material necesario, del que se dispone en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

III. - MÉTODOS EXPERIMENTALES

III. - MÉTODOS EXPERIMENTALES

Para la realización experimental del presente trabajo se ha procedido en la forma que se describe a continuación.

3.1. - SÍNTESIS Y ESTUDIO DEL ÁCIDO 1,3-DIMETIL-VIOLÚRICO

3.1.1. - Síntesis del ácido 1,3-dimetil-violúrico

Para la preparación del ácido 1,3-dimetil-violúrico, (que en adelante se designará también como L-H), se partió del 1,3-dimetil-4-amino-5-nitroso-uracilo, ya que, en medio ácido el grupo imino puede ser sustituido por un grupo oxo (52). Para ello se operó en la forma que se describe a continuación.

Se tomaron 5152g de 1,3-dimetil-4-amino-5-nitroso-uracilo y se disolvieron en 3 litros de agua destilada a ebullición (disolución 10^{-2} M). A la disolución que resulta se le añadieron en caliente 5ml de ClH 12N (disolución resultante $2 \cdot 10^{-2}$ M en ClH). La disolución se concentró en baño maria hasta que se observó la formación de cristales aciculares incoloros. La disolución se dejó enfriar, y los cristales formados se separaron por filtración, lavándolos a continuación con agua destilada fría. Los cristales así obtenidos se recrystalizaron tres veces sucesivas en agua destilada.

Dichos cristales funden a 144-145°C .

3.1.2. - Caracterización del ácido 1,3-dimetil-violúrico

Una vez sintetizado y purificado el ácido 1,3-dimetil-violúrico, se procedió a su caracterización, para lo que se siguieron los métodos experimentales que se detallan a continuación.

3.1.2.1. - Análisis químico

Con objeto de determinar la composición química de la sustancia preparada por nosotros, se realizó el análisis elemental orgánico de la misma. Dicho análisis, que incluía la determinación de C, H y N, se llevó a cabo en la Sección de Microanálisis del Instituto Nacional de Química Orgánica, en Madrid.

3.1.2.2. - Deseccación

Dado que en los compuestos de este tipo, el agua de cristalización está debilmente unida a las moléculas de los ácidos violúricos(34), el mantenimiento de los cristales, en un desecador con P_2O_5 , a temperatura ambiente, permite la eliminación de dicha agua.

En consecuencia, los cristales procedentes de la síntesis, previamente pesados, fueron introducidos en un desecador con P_2O_5 , donde se mantuvieron hasta pesada constante. A partir de la pérdida de peso observada, se determinó el agua de cristalización de los mismos.

3.1.2.3. - Determinación de la masa molecular

La determinación de la masa molecular del ácido 1,3-dimetil-violúrico se llevó a cabo en un espectrómetro de masas Hewlett Packard Mo 5930-A, siguiendo la técnica habitual.

3.1.2.4. - Espectroscopía visible y ultravioleta

El espectro de absorción del ácido 1,3-dimetil-violúrico en disolución acuosa, en las zonas visible y ultravioleta del espectro, se obtuvo para el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 750nm y 190nm. Para registrar la zona del espectro comprendida entre 750nm y 400nm se utilizó una disolución acuosa de dicha sustancia de concentración 10^{-2} M, mientras que para registrar la zona comprendida entre 400nm y 190nm la disolución utilizada fué de concentración $5 \cdot 10^{-5}$ M.

3.1.2.5. - Espectroscopía Infrarroja

El espectro de absorción del ácido 1,3-dimetil-violúrico sólido en la zona infrarroja del espectro, se obtuvo a partir de una muestra del mismo, preparada en forma de comprimido, en el que dicha sustancia se encuentra dispersa en BrK. La zona investigada fué la comprendida entre 200cm^{-1} y 4000cm^{-1} .

3.1.3. - Caracter ácido-base

A fin de obtener información complementaria de la existente en la bibliografía(34)(44)(53) acerca de la fortaleza del ácido 1,3-dimetil-violúrico (L-H), se ha procedido a la determinación de su constante ácida - de disociación, en disolución acuosa.

Para llevar a cabo la determinación potenciométrica de la constante de disociación K_a , del ácido 1,3-dimetil-violúrico, a las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica (con NaOH, 1.96×10^{-3} M) de disoluciones acuosas -

10^{-4} M de L-H, en un medio de fuerza iónica 0.1M en NO_3K , a cada una de las temperaturas de trabajo.

La aplicación de los criterios y ecuaciones propuestos por Speakman (54), Chabereck y Martell (55) y Bjerrum (56), a las correspondientes curvas de valoración, ha permitido determinar, en cada caso, K_a a las temperaturas de trabajo ya indicadas.

3.2. - ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DEL PRIMER PERIODO DE TRANSICION Y EL ACIDO 1,3-DIMETIL-VIOLURICO

3.2.1. - Estequiometría de las especies complejas formadas

Con objeto de determinar la estequiometría de las posibles especies complejas formadas en disolución acuosa, al reaccionar el ácido 1,3-dimetil-violúrico (L-H), con los iones de la primera serie de transición, se han utilizado métodos conductimétricos, potenciométricos y espectrofotométricos.

3.2.1.1. - Método conductimétrico

Un método ampliamente utilizado a la hora de proponer la estequiometría de las posibles especies complejas formadas en disolución, es el basado en el estudio de las curvas de valoración conductimétrica del ligando, en presencia del correspondiente ión metálico (57) (58) (59) (60).

En nuestro caso, como agente neutralizante de L-H, se ha utilizado una disolución acuosa 2.39×10^{-2} M de NaOH. La concentración

de L-H en las disoluciones a valorar fue, en todos los casos, de 1×10^{-3} M. El catión metálico objeto de estudio se encontraba en la disolución, en concentración molar igual a la de L-H.

3.2.1.2. - Método potenciométrico

Como es sabido, el estudio de las curvas potenciométricas de valoración de L-H en presencia de cationes M^{n+} pueden permitir llegar a establecer el valor de la relación estequiométrica $[M^{n+}] / [L^-]$ de las especies complejas formadas en el sistema $[M^{n+}] / [L-H]$ (40) (55) (56) (61) (62).

En el presente trabajo, se ha operado en la forma habitual, utilizando disoluciones de L-H y de NaOH, cuyas concentraciones se indican en la Tabla 3.1.

TABLA 3.1

CONCENTRACIONES DE LAS DISOLUCIONES UTILIZADAS PARA LA OBTENCIÓN DE LAS CURVAS POTENCIOMÉTRICAS DE VALORACIÓN

Catión	L-H $\times 10^4$ (mol.l ⁻¹)	NaOH $\times 10^3$ (mol.l ⁻¹)
V ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺	5'00	4'80
Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺	1'00	1'90
Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Ga ³⁺	1'00	1'40
Ti ³⁺	1'00	1'60
Fe ²⁺	2'00	2'73

En todos los casos, la fuerza iónica de las disoluciones de L-H y M^{n+} se ha controlado a un valor 0.1M, de NO_3K .

En las condiciones expuestas, se han obtenido las curvas de valoración de L-H, tanto en ausencia de cationes metálicos M^{n+} como en presencia de ellos. En este último caso se ha operado siempre para - valores de la relación $[M^{n+}] / [L-H]$ iguales a 1/1 y a 1/2.

La temperatura de trabajo se mantuvo, en todos los casos, constante e igual a 20°C.

3.2.1.3. - Métodos espectrofotométricos

Para la determinación de la estequiometría - - - de las posibles especies complejas formadas en disolución existen numerosos métodos espectrofotométricos (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) cuya eficacia varía en función de diferentes factores.

Cualquiera que sea el método espectrofotométrico a seguir, - requiere la previa determinación de la longitud de onda de trabajo a utilizar, así como el intervalo de pH en el que la especie compleja objeto de estudio es estable.

3.2.1.3.1. - Selección de la longitud de onda de trabajo

La selección de la longitud de onda, de trabajo para la determinación espectrofotométrica de la estequiometría de las especies - complejas formadas entre L-H y de los iones del primer periodo de transición y del Galio, se hizo a partir del estudio conjunto de las curvas espectrales, tanto de las correspondientes disoluciones de M^{n+} y de L-H,

como de otras disoluciones que contenían especies, en relación molar $[M^{n+}] / [L-H]$ igual a 1/1, 1/2 y 1/3 .

Las zonas del espectro exploradas han sido las de longitudes de onda comprendidas entre 200 nm y 800 nm.

Las concentraciones en L-H de las disoluciones acuosas empleadas fueron 10^{-4} M en todos los casos. Además cuando se estudió el sistema $M^{n+}/L-H$, siendo M^{n+} alguno de los cationes Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} se trabajó también, con otras disoluciones en las que L-H fué de 10^{-3} M.

3.2.1.3.2. - Determinación del pH óptimo

Con objeto de determinar el intervalo de pH dentro del cual la especie compleja formada presenta máxima estabilidad, se tomaron 200 ml de una disolución acuosa 5×10^{-5} M en L-H y 5×10^{-6} M en ión metálico y se estudió la variación de la absorbancia de dicha disolución, en función del pH, para valores de pH comprendidos entre 1'50 y 12'00 .

Como referencia de estas medidas, se utilizó una disolución acuosa 4×10^{-5} M en L-H (concentración de L-H libre, suponiendo la formación de un complejo de relación estequiométrica $[M^{n+}] / [L-H] = \frac{1}{2}$ preparada de igual forma que la muestra y en las mismas condiciones de pH .

La representación gráfica de los valores de la absorbancia, \underline{A} , en función del pH, ha permitido determinar el intervalo de pH óptimo para la formación de la especie ó especies complejas detectadas en la disolución .

Una vez obtenidas las longitudes de onda de trabajo y las -

zonas de pH en las que son estables las especies complejas presentes en la disolución, se procedió a determinar la estequiometría de dichas especies, utilizando para ello los métodos espectrofotométricos de Job (67), Yoe-Jones (68) y Harvey Manning (69).

3.2.1.3.3. - Método de Job

La aplicación de la modificación del método de Job (67) propuesta por Vosburgh y Cooper (70), ha permitido la determinación espectrofotométrica de la relación estequiométrica $[M^{n+}] / [L-H]$ de los complejos formados entre L-H y los iones de los metales de la primera serie de transición.

Este método se llevó a cabo operando en la forma habitual, con 100 ml de disoluciones en las que la concentración total, $[L-H] + [M^{n+}]$, era perfectamente conocida y estaba comprendida entre $1 \times 10^{-4} M$ y $2 \times 10^{-3} M$, dependiendo del ión metálico estudiado.

3.2.1.3.4. - Método de Yoe-Jones

El método de Yoe-Jones (68) resulta de especial utilidad a la hora de determinar la relación estequiométrica de complejos de elevada relación $[M^{n+}] / [L-H]$, con mayor precisión que el método de Job.

Para la aplicación del método de Yoe-Jones, se han utilizado disoluciones acuosas de concentración en L-H constante, e igual a $10^{-4} M$, $10^{-3} M$ ó $2 \cdot 10^{-3} M$, dependiendo del ión metálico estudiado. Dichas disoluciones contenían además la especie catiónica M^{n+} , objeto de estudio, en cantidades adecuadas para que, en cada una de tales disoluciones, ambas especies (L-H y M^{n+}) se encontrasen en una relación

estequiometrica $[M^{n+}] / [L-H]$ definida, cuyo valor estaba comprendido entre cero y tres.

3.2.1.3.5. - Método de Harvey-Manning

Con objeto de complementar los resultados obtenidos por los dos métodos antes citados, se ha determinado asimismo la relación estequiometrica $[M^{n+}] / [L-H]$ de las especies complejas formadas en la reacción entre L-H y los iones del primer periodo de transición, mediante la utilización del método de Harvey-Manning(69), el cual hemos seguido introduciendo en el mismo la modificación propuesta por Venkateswarlu y Raghava Rao (71).

De acuerdo con lo indicado por los autores citados (69) (71), se prepararon dos series de disoluciones acuosas de L-H y de M^{n+} . En una de ellas, la concentración en L-H se mantuvo constante e igual a $1 \times 10^{-4} M$, $1 \times 10^{-3} M$ ó $2 \times 10^{-3} M$ (dependiendo del catión estudiado), variando la concentración de M^{n+} entre cero y $6 \times 10^{-5} M$, $6 \times 10^{-4} M$ ó $12 \times 10^{-3} M$, respectivamente. En la segunda serie se mantuvo constante la concentración del catión, M^{n+} , variando la concentración de L-H.

3.3. - CONSTANTES DE ESTABILIDAD

Con el fin de determinar las constantes de estabilidad de los complejos formados en disolución acuosa, de fuerza iónica constante e igual a 0.1M de NO_3K , se ha seguido el método propuesto por Bjerrum (72). Para ello, se ha partido de las curvas de valoración potenciométrica de las disoluciones acuosas que contienen el ión metálico y el ligando en relación molar $[M^{n+}] / [L-H] = \frac{1}{2}$.

Asimismo, se han determinado las constantes de estabilidad a partir de medidas espectrofotométricas de absorbancia, siguiendo - para ello los métodos de Job (67) ó de Yoe-Jones (68), según los casos.

El método de Job se ha utilizado para el cálculo de las constantes de estabilidad de aquellas especies complejas cuya estequiometría viene dada por un valor de la relación $[M^{n+}] / LH = 1/1$.

El método de Yoe-Jones se ha empleado para el cálculo de las constantes de estabilidad de las especies complejas cuya estequiometría responde a valores de M^{n+} / LH iguales a 1/2 y 1/3.

3.4. - OBTENCION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION ENTRE EL ACIDO 1,3-DIMETIL-VIOLURICO Y LOS CATIONES DE LOS ELEMENTOS DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION

Una vez estudiadas las especies complejas formadas en el medio de reacción entre L-H y M^{n+} , y que permanecen en disolución nos propusimos obtener las fases sólidas formadas en dichas reacciones, a fin de proceder a su identificación y estudio.

Para ello se operó, en todos los casos, de igual forma. En un vaso de precipitado, de 250 ml de capacidad, se colocaron 0'002 moles (0'406g) de monohidrato del ácido 1,3-dimetil-violúrico y otros 0'002 moles de M^{n+} , disueltos en 100 ml de agua destilada. La disolución resultante se deja concentrar al aire, hasta aparición de una o mas fases sólidas.

3.4.1. - Sistema L-H / Cl₃Ti^{III}

En la disolución acuosa, de color amarillo, conteniendo L-H y Cl₃Ti^{III} se observó la formación de dos fases sólidas claramente diferenciadas; una formada por cristales aciculares incoloros de igual aspecto que los del monohidrato del ácido 1,3-dimetil-violúrico, y la otra constituida por un sólido pulverulento de color blanco amarillento. Los cristales aciculares se disuelven tanto al calentar la disolución, como al adicionar agua a la misma. El sólido blanco amarillento, que fué separado por filtración, resultó ser insoluble en agua; por lo que fué lavado repetidamente con agua caliente, hasta su decoloración total, y dejado secar al aire.

Si la citada disolución acuosa original de L-H y de Cl₃Ti^{III} se deja evaporar hasta sequedad, el sólido resultante, constituido por las dos fases citadas anteriormente, va tomando un color purpura intenso. Al tratar con agua este sólido rojo, parte se solubiliza, formando una disolución azul y quedando un residuo sólido en el que se pueden distinguir los cristales aciculares y el sólido pulverulento insoluble blanco, antes indicado.

3.4.2. - Sistema L-H/Cl₃V^{III}

En la disolución acuosa de L-H y Cl₃V^{III}, de color verde, se formaron dos fases sólidas claramente diferenciadas; una constituida, por cristales aciculares incoloros de igual aspecto a los del ligando, y la otra fase sólida formada por un sólido pulverulento de color verde oscuro. Los cristales aciculares incoloros se disolvieron en agua caliente, quedando un precipitado verde oscuro prácticamente insoluble en agua, que fué separado por filtración. El sólido fué lavado repetidamente con agua caliente, y dejado secar al aire.

3.4.3. - Sistema L-H / $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}^{\text{III}}$

En el sistema L-H / $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}^{\text{III}}$ en disolución acuosa no se ha podido obtener ninguna fase sólida. Si la disolución se evapora hasta sequedad, en el fondo del vaso queda una masa gelatinosa de color verde oscuro. Por esta razón, se intentó la obtención del producto correspondiente a la reacción que nos ocupa en medio hidroalcohólico, obteniéndose el mismo resultado negativo que en medio acuoso. Otro tanto ocurrió cuando se recurrió a otras mezclas disolventes.

3.4.4. - Sistema L-H / $(\text{NO}_3)_2\text{Mn}^{\text{II}}$

La disolución acuosa, de color rosa, de L-H y $(\text{NO}_3)_2\text{Mn}^{\text{II}}$ mantiene el color durante tres ó cuatro meses, transcurridos los cuales se va tornando amarilla;

En la citada disolución amarilla se formaron, al cabo del tiempo indicado, unos cristales, también de color amarillo, muy solubles en agua, - que fueron separados por filtración, lavados con agua fría y dejados secar al aire.

El citado cambio de color de la disolución, de rosa a amarillo, se produce tanto más rápidamente cuanto mayor es la concentración relativa - de iones Mn^{2+} y más elevada es la temperatura.

3.4.5. - Sistema L-H / $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}^{\text{III}}$

En la disolución acuosa de L-H y $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}^{\text{III}}$, de color marrón amarillento, se formaron unos cristales aciculares de color pardo. Dichos cristales fueron separados por filtración y lavados con agua fría.

Con objeto de intentar recrystalizar, los cristales pardos se disolvieron en la mínima cantidad de agua. La disolución resultante, que presenta un color azul intenso se dejó concentrar al aire a la temperatura ambiente, observándose con el tiempo la aparición de un sólido cristalino de color azul claro.

3.4.6. - Sistema L-H / $\text{SO}_4\text{Fe}^{\text{II}}$

En la disolución acuosa, de color azul intenso, conteniendo L-H y $\text{SO}_4\text{Fe}^{\text{II}}$, se observó la formación de dos fases sólidas, una formada por cristales de color azul oscuro y la otra fase formada por cristales azul claro.

Los cristales azul claro se disolvieron al calentar la disolución que contenía ambas fases (no se debe calentar durante mucho tiempo para evitar la formación de un sólido pulverulento de color amarillo, posteriormente identificado como hidróxido férrico). Los cristales de color azul oscuro, que se separaron por filtración en caliente, fueron lavados repetidamente con agua caliente y dejados secar al aire.

3.4.7. - Sistema L-H / $(\text{NO}_3)_2\text{Co}^{\text{II}}$

En la disolución acuosa, de L-H y $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$, de color naranja, se formaron micro cristales de color rojo oscuro, muy poco solubles en agua, los cuales, una vez separados por filtración, se lavaron con agua caliente y se dejaron secar al aire.

3.4.8. - Sistema L-H / $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}^{\text{II}}$

En la disolución acuosa, de color verde, de L-H y $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}^{\text{II}}$

se observó la formación de dos fases sólidas claramente diferenciadas; una formada por cristales aciculares incoloros, muy solubles en agua, de igual aspecto que los de L-H, y otra constituida por un sólido verde. Los cristales aciculares se disolvieron rápidamente en agua caliente y, por filtración, se separó la fase sólida verde.

Mediante la observación del citado sólido verde, al microscopio óptico, se pudo comprobar que el mismo estaba constituido a su vez por dos fases sólidas diferentes, una constituida por cristales aciculares incoloros, los cuales aparecían incrustados en la otra fase sólida, de color verde.

Por recristalización en agua caliente, de este sólido verde heterogeneo, se obtuvo unicamente una fase sólida constituida por microcristales tabulares de color verde claro, los cuales han sido, posteriormente, estudiados.

3.4.9. - Sistema L-H/ $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}^{\text{II}}$

Del sistema formado por L-H y $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ se obtuvieron unos cristales en forma de tablas de color verde oscuro, poco solubles en agua fría. La disolución acuosa original era de color verde oscuro.

3.4.10. - Sistema L-H/ $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}^{\text{II}}$

La disolución acuosa de L-H y $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}^{\text{II}}$, es de color rosa violáceo, recién preparada. Al dejar concentrar esta disolución, se va tornando amarilla y, para que aparezca fase sólida hay que llevarla a sequedad.

La aparición de la coloración amarilla, es más rápida si la concentración de la disolución en $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}^{\text{II}}$ es superior a la de L-H.

3.4.11. - Sistema L-H/(NO₃)₃Ga^{III}

Al añadir a una disolución de L-H, de color rosa violáceo, otra disolución de igual molaridad de (NO₃)₃Ga, se observa una disminución en la intensidad del color, y con el tiempo, al dejarla concentrar, evaporar al aire dicha disolución se va tornando amarilla. A partir de dicha disolución se obtiene un sólido, de color amarillo, muy soluble en agua.

3.5. - ESTUDIO DE LAS FASES SOLIDAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS L-H/Mⁿ⁺

Como hemos visto la reacción entre los iones Mⁿ⁺ de los elementos de la primera serie de transición y L-H, en disolución acuosa, ha permitido obtener diferentes fases sólidas, las cuales contienen en su composición, tanto cationes metálicos Mⁿ⁺, como una parte orgánica (que podría ser L-H u otra especie derivada de la misma). Estas fases, constituidas previsiblemente por especies complejas han sido estudiadas utilizando los métodos que describimos a continuación.

3.5.1. - Análisis químico

El análisis químico de los sólidos a que hemos aludido incluyó el análisis elemental orgánico y la determinación cuantitativa del catión correspondiente.

El análisis elemental orgánico de las muestras sólidas, que se efectuó en el Instituto Nacional de Química Orgánica, proporcionó en cada caso, el contenido en C, H y N de las mismas.

Así mismo se ha determinado en todos los casos el contenido en

ión metálico de las especies complejas. Los iones Ti^{3+} , V^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} se han determinado por espectrofotometría de absorción atómica (73). El Mn^{2+} se ha determinado por el método del bismutato (74).

3.5.2. - Espectroscopía en las zonas visibles y ultravioleta del espectro

Dado que las transiciones electrónicas (espectro de absorción en las zonas visible y ultravioleta del espectro) en los complejos son características del tipo de desdoblamiento que sufren los orbitales d por acción del campo de los ligandos y que este desdoblamiento está condicionado por el tipo de campo (función de la estereoquímica de los correspondientes complejos), el estudio del espectro de absorción en las zonas del visible y del ultravioleta próximo puede permitir obtener información acerca del tipo de simetría del campo de los ligandos y, en definitiva, acerca de la estructura de las especies complejas en disolución.

En los casos en que la solubilidad en agua de la sustancia objeto de estudio, lo permitió, se obtuvo el correspondiente espectro de absorción, a partir de una disolución acuosa de la misma, de concentración conocida.

3.5.3. - Espectroscopía en la zona infrarroja del espectro

Para obtener el espectro infrarrojo de los sólidos objeto de nuestro estudio, se prepararon pastillas, a partir de los sólidos finamente pulverizados, utilizando BrK como medio dispersante.

En todos los casos se ha registrado la zona del espectro correspondiente a valores del número de ondas comprendido entre 200 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} .

3.5.4. - Densidades

Las densidades de las distintas fases sólidas resultantes de la reacción entre M^{n+} y L-H, se han determinado picnométricamente, utilizando el agua como líquido picnométrico en los casos en que ha sido posible. Es de señalar que, incluso en tales casos los compuestos estudiados eran algo solubles tanto en agua como en otros disolventes en sayados.

Con objeto de disminuir en lo posible la solubilidad las determinaciones de densidad han sido realizadas a la temperatura de 10°C.

En todos los casos, se operó en la forma habitual, realizando las determinaciones por quintuplicado.

3.5.5. - Difracción de rayos X

Se ha iniciado el estudio, por rayos X de las especies complejas obtenidas en las reacciones entre M^{n+} y L-H; dicho estudio es largo y laborioso, máxime si no se dispone de medios adecuados.

Hasta la fecha, sólo se ha iniciado el estudio previo de los cristales tabulares de color marrón-verdoso, resultantes de la reacción entre L-H y el $(NO_3)_2Cu \cdot 3H_2O$. Para ello se ha seguido el método del cristal único, que comprende las siguientes etapas:

a) Selección de la muestra

La elección de los cristales para el estudio por difracción de rayos X se ha hecho de acuerdo con los siguientes criterios:

- ausencia de maclas
- ausencia de inclusiones y
- ausencia de dobleces

Por otra parte se ha utilizado un cristal de dimensiones suficientemente pequeñas para evitar errores de absorción.

b) Ajuste del cristal

Dicho ajuste se ha realizado mediante un capilar a una cabeza goniométrica. El eje de giro principal es paralelo a a (ó b).

c) Diagramas de oscilación

Se han efectuado con una cámara de Weissenberg de 5713mm de diámetro, marca ENRAF NONIUS DELFT, provista de cabeza goniométrica con el fin de obtener una orientación perfecta de los cristales según los ejes a y b. Las oscilaciones efectuadas han sido del orden de ± 15 grados.

d) Diagramas de cristal rotatorio.

Se han realizado en la misma cámara que el cristal oscilante para obtener los periodos de repetición según a y b.

e) Diagramas Weissenberg

Efectuados en la misma cámara que el cristal oscilante, acoplado al movimiento del giro del cristal una traslación de vaivén de la película registradora en la dirección del eje de giro del cristal, de acuerdo con la relación : giro (grados)/traslación (mm) = 2.

Para poder determinar el grupo espacial del complejo de cobre ha sido necesario efectuar exploraciones en diversos niveles. Para ello se han utilizado pantallas con el fin de delimitar los niveles a explorar, según los métodos de equi-inclinación.

Los estudios estructurales, por rayos X, podrán ser continuados, gracias a la colaboración iniciada recientemente con el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense, donde se dispone de los medios materiales adecuados.

3.5.6. - Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

El estudio del comportamiento térmico de los productos sólidos obtenidos por la reacción del L-H con los cationes del primer periodo de transición, se ha efectuado a partir de los diagramas de A.T.D. y T.G. los cuales se registraron en un equipo Mettler T.A. 2 y en otro equipo Mettler T.A. 2000, como ya se indicó.

En el primer de ellos, se operó en el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y 1000°C, utilizando para ello una muestra sólida de peso adecuado, para cada caso.

El termopar utilizado fue el de Pt/Pt-10% Rh y la velocidad de calentamiento se fijó en 10°C por minuto.

Para los registros de los diagramas de T.G y A.T.D, las sensibilidades usadas fueron 5mg/min y 50 μ v/pulgada, respectivamente.

Cuando se operó con el equipo Mettler T.A. 2000, se investigó el intervalo de temperaturas comprendido entre 30°C y 500°C utilizando para ello una muestra de peso adecuado.

Las condiciones de trabajo fijadas en este caso para la obtención del diagrama de A.T.D fueron las siguientes :

Velocidad de calentamiento	5°C/min
Sensibilidad del registro	500 μ V/pulgada
Velocidad de registro	0'5 cm/min

3.5.7. - Medidas de susceptibilidad magnética

Las susceptibilidades magnéticas de las especies complejas obtenidas en fase sólida, se han determinado siguiendo el método de Gouy(75) (76), según el cual, la susceptibilidad magnética, χ , de una sustancia viene dada por la expresión :

$$\chi = \frac{KV + BW}{P} \quad (3.1)$$

donde:

K = Susceptibilidad magnética del aire ($= 0.029 \times 10^{-6}$ u. cgs/cm³)

V = Volumen de muestra (en cm³)

B = Constante de calibrado, que engloba la intensidad del campo magnético y las características del tubo portamuestras.

W = Diferencia entre los pesos de la muestra determinados bajo la acción del campo magnético y en ausencia del mismo.

P = Peso de la muestra (en gramos)

En todos los casos se ha trabajado a 20°C, utilizando como portamuestras tubos de vidrio "Pyrex" de unos 70mm de longitud total y aproximadamente 4mm de diámetro interior, con un diámetro exterior de unos 5mm.

El volumen de muestra utilizada, V , fue variable de unas muestras a otras; operando, en todos los casos, en la forma habitual, para este tipo de medidas.

Como sustancias patrones para la determinación de la constante B , se utilizaron $[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ Hg(77) y $\text{S}_2\text{O}_3[\text{Ni}(\text{en})_3]$ (78).

Las correspondientes susceptibilidades magnéticas molares, χ_m , se obtuvieron multiplicando χ por el peso molecular o por el peso fórmula de la especie compleja estudiada.

Los valores de χ_m obtenidos fueron corregidos teniendo en cuenta la susceptibilidad magnética χ_L del ligando y del ión ó iones inorgánicos, obteniendo así el valor χ'_m de la susceptibilidad magnética del ión metálico central (79)

$$\chi'_m = \chi_m - \chi_L \quad (3.11)$$

A partir de χ'_m , se puede calcular fácilmente el momento magnético, μ (expresado en magnetones de Bohr), de dicho ión central, ya que éste se encuentra relacionado con χ_p mediante la expresión (79) :

$$\mu_m = 2.84 \sqrt{\chi'_m \cdot T} \quad (3.111)$$

donde T es la temperatura absoluta.

Por otra parte el número de electrones desapareados se puede calcular fácilmente, si se tiene en cuenta la aproximación del electrón libre, según la cual :

$$\chi_p = \frac{N_A \cdot \mu_B^2}{3KT} n(n+2) = \frac{0.1263}{T} n(n+2) \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$$

donde n es el número de electrones desapareados .

IV. - RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV. - RESULTADOS EXPERIMENTALES

Seguendo los métodos experimentales descritos en el capítulo III, se han obtenido los resultados experimentales que se exponen en el presente capítulo.

4.1. - CARACTERIZACION Y ESTUDIO DEL ACIDO 1,3-DIMETIL-VIOLURICO

La aplicación de las técnicas descritas en el apartado 3.1, han permitido obtener los siguientes resultados:

4.1.1. - Análisis químico y peso molecular

Los resultados obtenidos del análisis elemental de las agujas blancas, obtenidas según la técnica experimental descrita en el apartado 3.1.1, son los siguientes:

C	35'16 %
H	4'50 %
N	20'77 %
O (por diferencia).....	39'57 %

El contenido en agua de este sólido fué determinado por deshidratación de una muestra, en un desecador con P_4O_{10} y vacío. Una vez alcanzada pesada constante, la pérdida total de agua fué del 8'89 %.

El peso molecular del sólido anhidro, determinado por espectrometría de masas, resultó ser de 185 g/mol.

4.1.2. - Espectro de absorción de L-H en disolución acuosa, en las zonas del ultravioleta y del visible

De acuerdo con lo indicado en 3.1.2.4, se han registrado, independientemente, las zonas correspondientes a valores de λ comprendidos entre 190 y 400 nm y entre 400 y 750 nm. Las curvas obtenidas aparecen representadas, respectivamente, en las Figuras 4.1 y 4.2.

4.1.3. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo

El espectro infrarrojo del monohidrato del ácido 1,3-dimetilviolínico, se ha registrado en la zona comprendida entre 200 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} a partir de una muestra sólida preparada en forma de pastilla con BrK. Dicho espectro aparece representado en la Figura 4.3.

4.1.4. - Carácter ácido

La determinación de la constante de disociación ácida, K_a , de L-H en disolución acuosa se ha determinado a partir de las curvas potenciométricas de neutralización de L-H, en disolución acuosa de fuerza iónica controlada (0.1M de NO_3K), a 20° , 30° , 40° , 50° y $60^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$. Dichas curvas aparecen en la Figura 4.4.

4.1.4.1. - Método de Speakman

La aplicación del método de Speakman (54) a las curvas de valoración de la Figura 4.4, ha permitido determinar los valores de pK_a , y de K_a , que se indican en la Tabla 4.1.

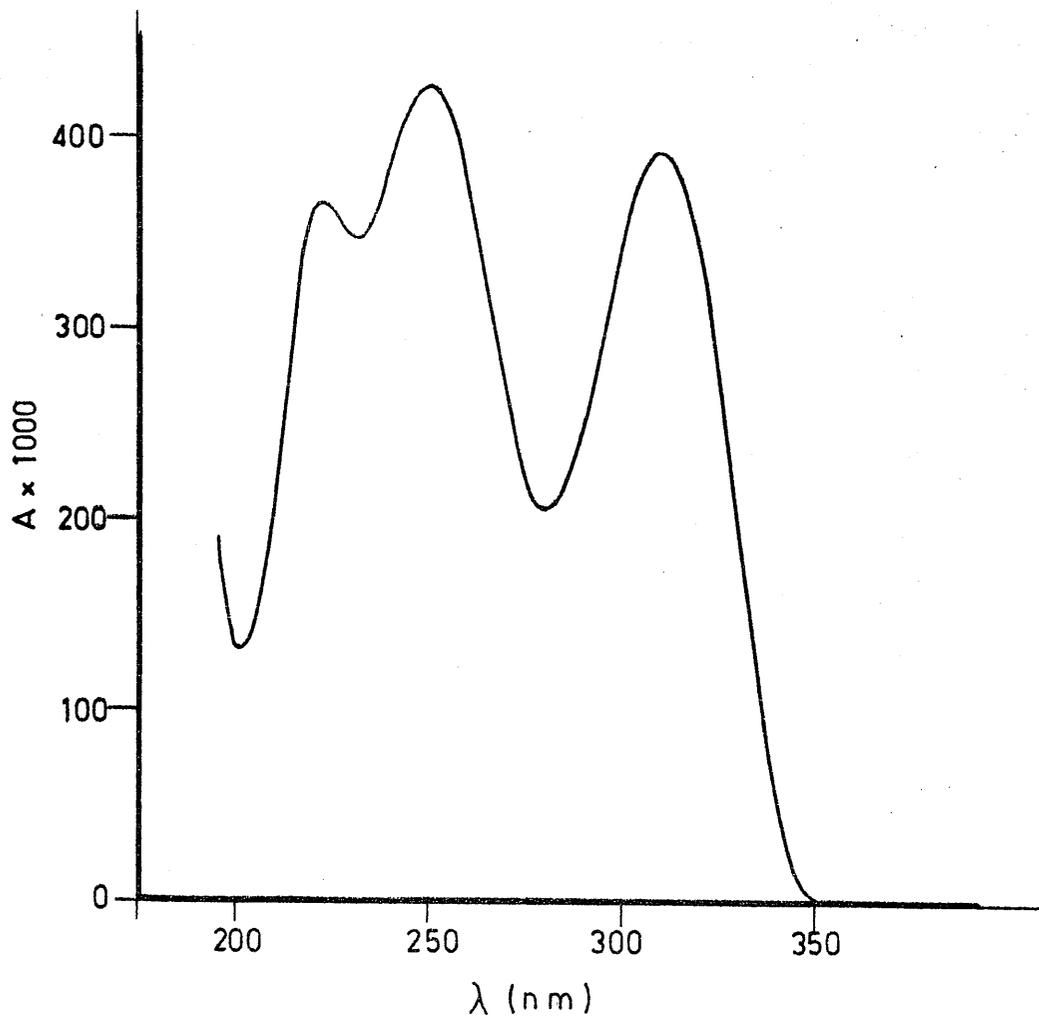


FIGURA 4.1.- Curva espectral del ácido 1,3-dimetil-violúrico, (L-H), en la zona ultravioleta del espectro $[L-H] = 5 \times 10^{-5} M$.

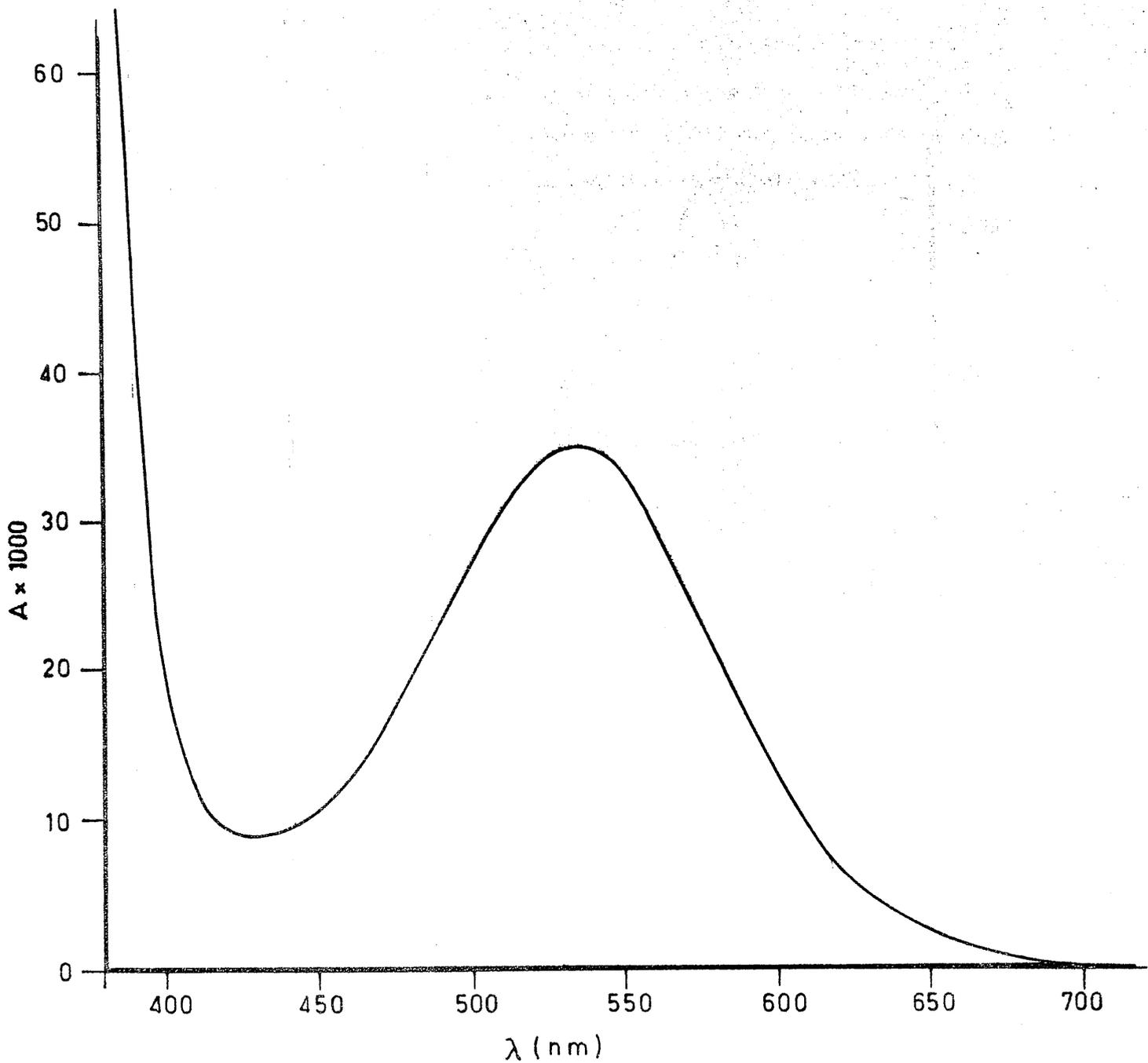


FIGURA 4.2. - Curva espectral del ácido 1,3-dimetil-violúrico en la zona visible del espectro $[L-H] = 1 \times 10^{-2}$ M.

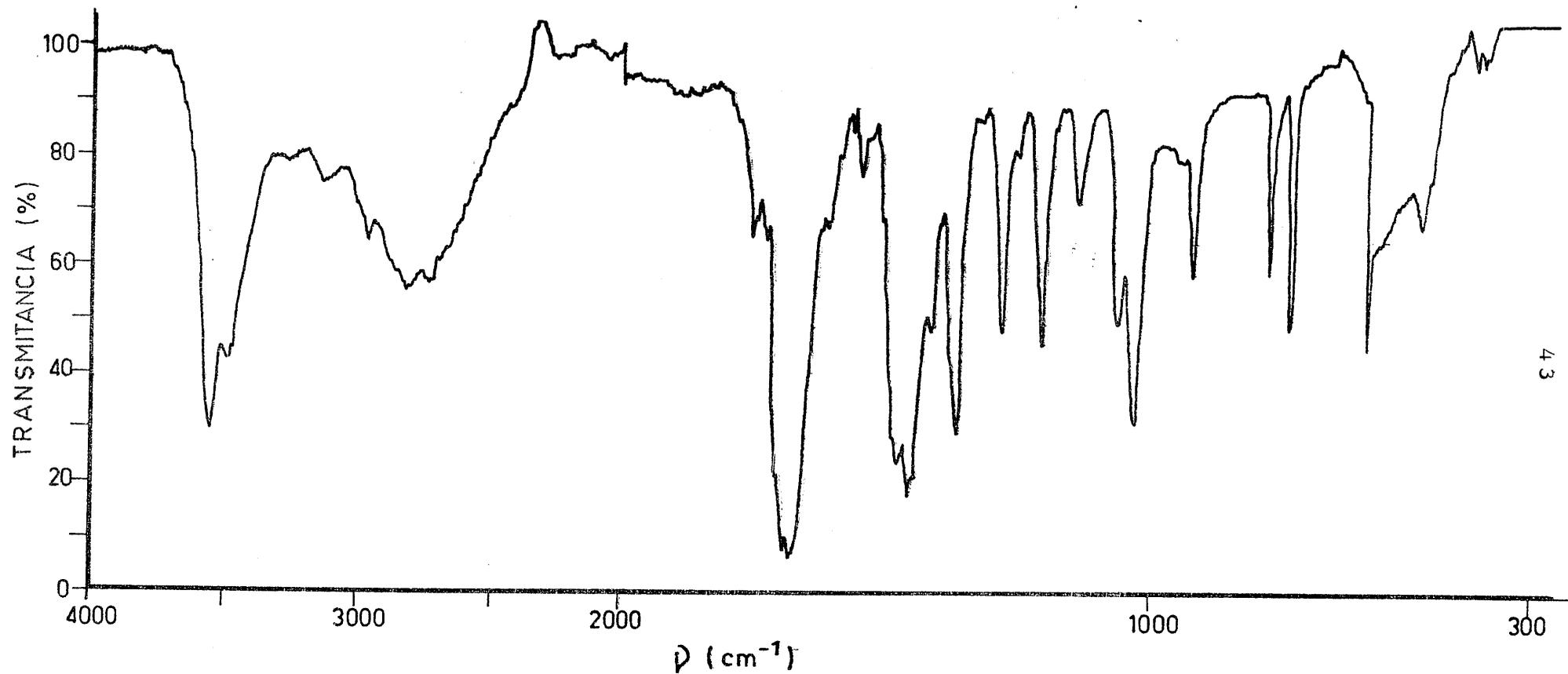


FIGURA 4.3.- Espectro de absorción I.R. del ácido 1,3-dimetil-violínico.

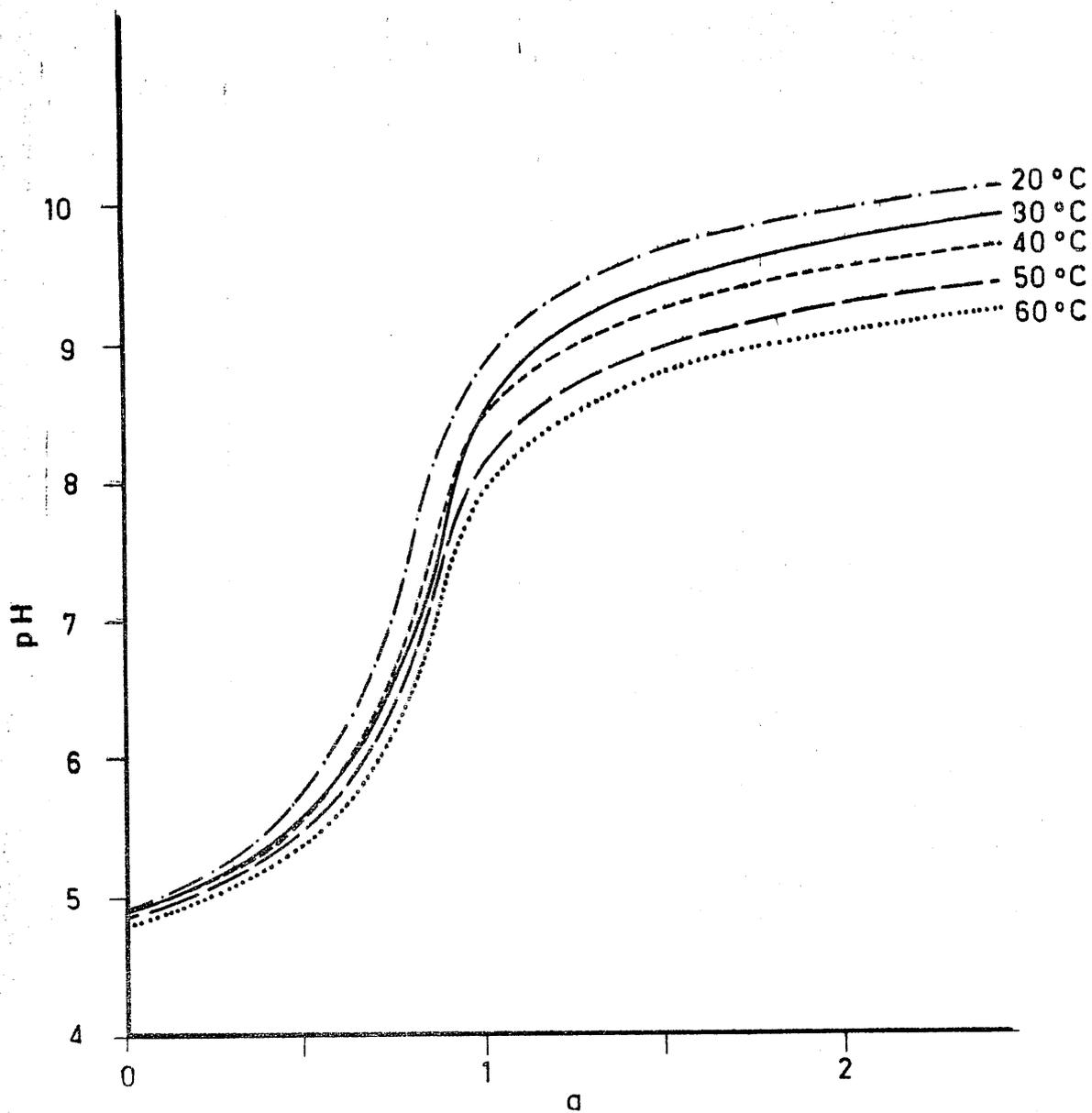


FIGURA 4.4. - Curvas potenciométricas de valoración del ácido 1,3-dimetil-5-vinilbenzoico, a diferentes temperaturas.

TABLA 4.1

CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA, 0.1 M DE NO_3K (METODO DE SPEAKMAN)

T (°C)	pKa	K_a (mol.l ⁻¹)
20	5.70	$1.99 \cdot 10^{-6}$
30	5.60	$2.51 \cdot 10^{-6}$
40	5.58	$2.63 \cdot 10^{-6}$
50	5.49	$3.23 \cdot 10^{-6}$
60	5.37	$4.26 \cdot 10^{-6}$

4.1.4.2. - Método de Bjerrum

La aplicación del método propuesto por Bjerrum (56) a las curvas de valoración de la Figura 4.4, ha conducido a la obtención de los datos que se expresan en la Tabla 4.2.

La representación de los valores de pH y de n de la Tabla 4.2, en la forma $\text{pH} = f(n)$, ha conducido a la obtención de la Figura 4.5. A partir de cada una de las gráficas obtenidas para cada temperatura, se han obtenido los valores de pKa que (junto con los correspondientes K_a) se indican en la Tabla 4.3.

TABLA 4.2

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LA
CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA

0'1M DE NO_3K

(T °C)	20		30		40		50		60	
V de NaOH (ml)	pH	\bar{n}								
0	4'81	0'83	4'86	0'85	4'83	0'83	4'80	0'83	4'75	0'81
0'05	4'90	0'81	4'95	0'83	4'93	0'82	4'87	0'80	4'83	0'79
0'10	4'95	0'78	5'00	0'79	4'97	0'78	4'93	0'77	4'88	0'76
0'15	5'02	0'75	5'05	0'75	5'02	0'75	4'97	0'73	4'92	0'72
0'20	5'10	0'72	5'10	0'72	5'08	0'71	5'03	0'70	4'97	0'69
0'25	5'16	0'68	5'15	0'68	5'15	0'68	5'08	0'66	5'02	0'65
0'30	5'25	0'64	5'23	0'64	5'20	0'64	5'15	0'63	5'08	0'61
0'35	5'35	0'61	5'30	0'60	5'28	0'60	5'22	0'59	5'15	0'58
0'40	5'45	0'57	5'40	0'56	5'35	0'56	5'30	0'55	5'20	0'54
0'45	5'55	0'53	5'48	0'52	5'45	0'52	5'37	0'51	5'28	0'50
0'50	5'70	0'49	5'58	0'48	5'57	0'48	5'45	0'47	5'35	0'46
0'55	5'85	0'45	5'70	0'44	5'70	0'44	5'60	0'43	5'45	0'42
0'60	6'05	0'40	5'85	0'40	5'85	0'40	5'70	0'39	5'58	0'38
0'65	6'30	0'36	6'00	0'35	6'00	0'35	5'85	0'35	5'70	0'34
0'70	6'55	0'31	6'20	0'31	6'25	0'31	6'05	0'30	5'90	0'30
0'75	6'85	0'26	6'45	0'26	6'50	0'26	6'30	0'26	6'10	0'26
0'80	7'25	0'22	6'70	0'21	6'85	0'22	6'55	0'21	6'35	0'21
0'85	7'75	0'17	7'05	0'17	7'30	0'17	6'95	0'17	6'70	0'17
0'90	8'25	0'14	7'50	0'12	7'80	0'14	7'35	0'13	7'10	0'13
0'95	8'50	0'10	8'05	0'08	8'15	0'11	7'75	0'10	7'50	0'10
1'00	8'75	0'07	8'35	0'05	8'37	0'09	8'00	0'08	7'80	0'08
1'02	8'80	0'06	8'45	0'04	8'45	0'08	8'10	0'08	7'87	0'07

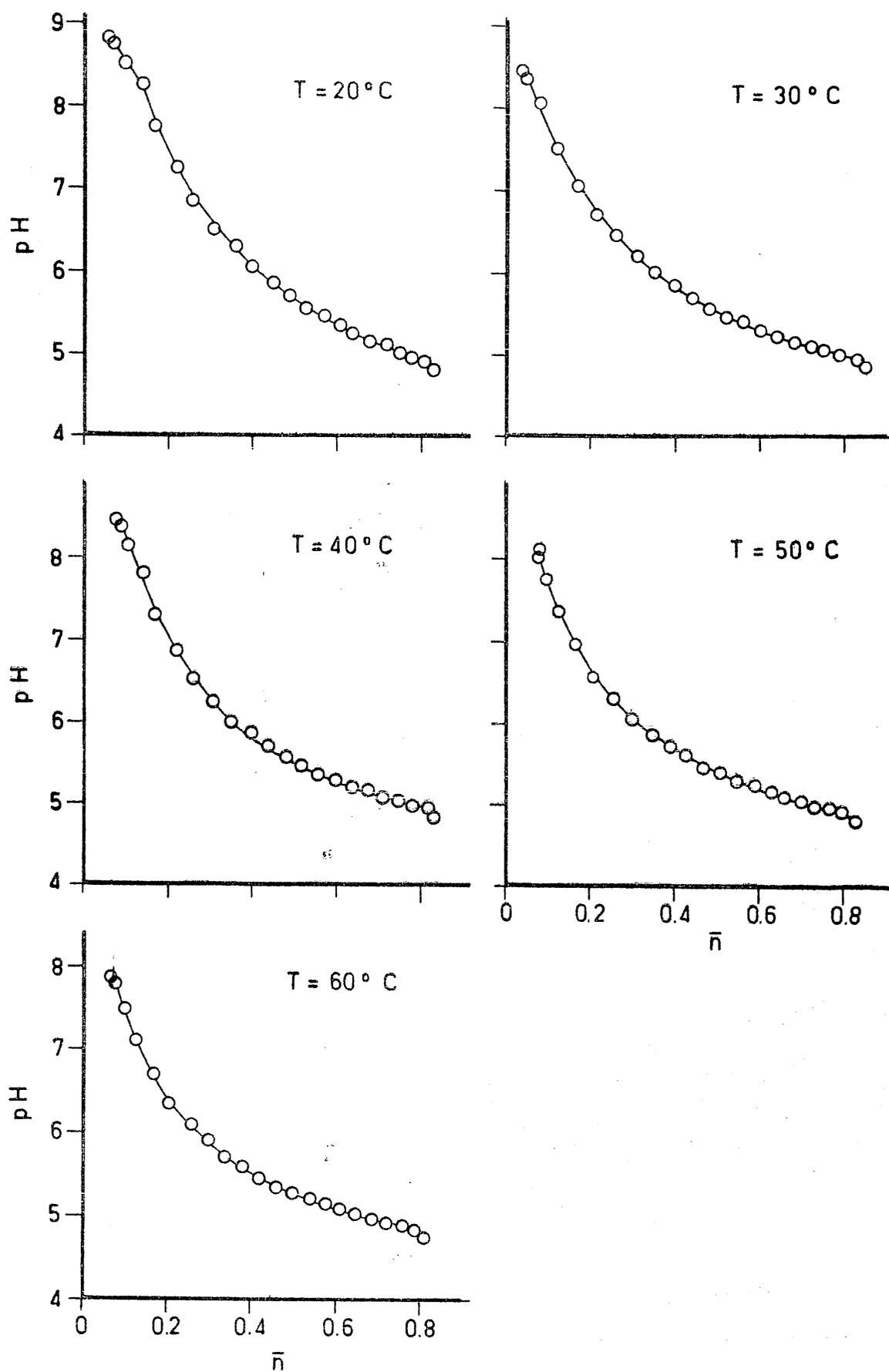


FIGURA 4.5.- Aplicación del método de Bjerrum a la determinación del pKa del ácido 1,3-dimetil-violúrico en disolución acuosa, a las temperaturas de 20, 30, 40, 50 y 60°C.

4.1.4.3. - Método de Chaberek y Martell

Asímismo, se ha aplicado el método de Chaberek y Martell (55) a las curvas de la Figura 4.4, calculando así los valores de K_a a cada una de las temperaturas de trabajo. Dichos valores de K_a aparecen indicados en la Tabla 4.4.

4.2. - ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE LOS IONES DE LOS ELEMENTOS DEL PRIMER PERIODO DE TRANSICION Y EL ACIDO 1,3-DIMETIL-VIOLURICO EN MEDIO ACUOSO

4.2.1. - Estequiometría de las especies complejas formadas en disolución

De acuerdo con lo indicado en el apartado 3.2.1, se han utilizado métodos conductimétricos, potenciométricos y espectrofotométricos, para la determinación estequiométrica $[M^{n+}] / [L-H]$ de las posibles especies complejas formadas al reaccionar, en medio acuoso, los cationes M^{n+} con el ácido 1,3-dimetil-violúrico. De los resultados obtenidos se da cuenta en el presente apartado.

A. - Métodos conductimétricos.

A.1. - Curvas de valoración conductimétrica. -

Las curvas obtenidas al seguir conductimétricamente la valoración de disoluciones acuosas 10^{-3} M en L-H, que eran a su vez de igual concentración en M^{n+} , aparecen representadas en las Figuras 4.6 y 4.7 en las que en abcisas se han representado el valor de la relación moles de OH^- - añadidos/moles de L-H presentes, la cual se ha designado,

TABLA 4.3

CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA 0'1M DE NO_3K (METODO DE BJERRUM)

T (°C)	pKa	K_a (mol.l ⁻¹)
20	5'65	2'24.10 ⁻⁶
30	5'53	2'95.10 ⁻⁶
40	5'50	3'16.10 ⁻⁶
50	5'40	3'98.10 ⁻⁶
60	5'28	5'25.10 ⁻⁶

TABLA 4.4

CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA, K_a , DE L-H EN DISOLUCION ACUOSA 0'1M DE NO_3K (METODO DE CHABEREK Y MARTELL)

T (°C)	pKa	K_a (mol.l ⁻¹)
20	5'65	2'24.10 ⁻⁶
30	5'60	2'51.10 ⁻⁶
40	5'57	2'67.10 ⁻⁶
50	5'48	3'34.10 ⁻⁶
60	5'37	4'27.10 ⁻⁶

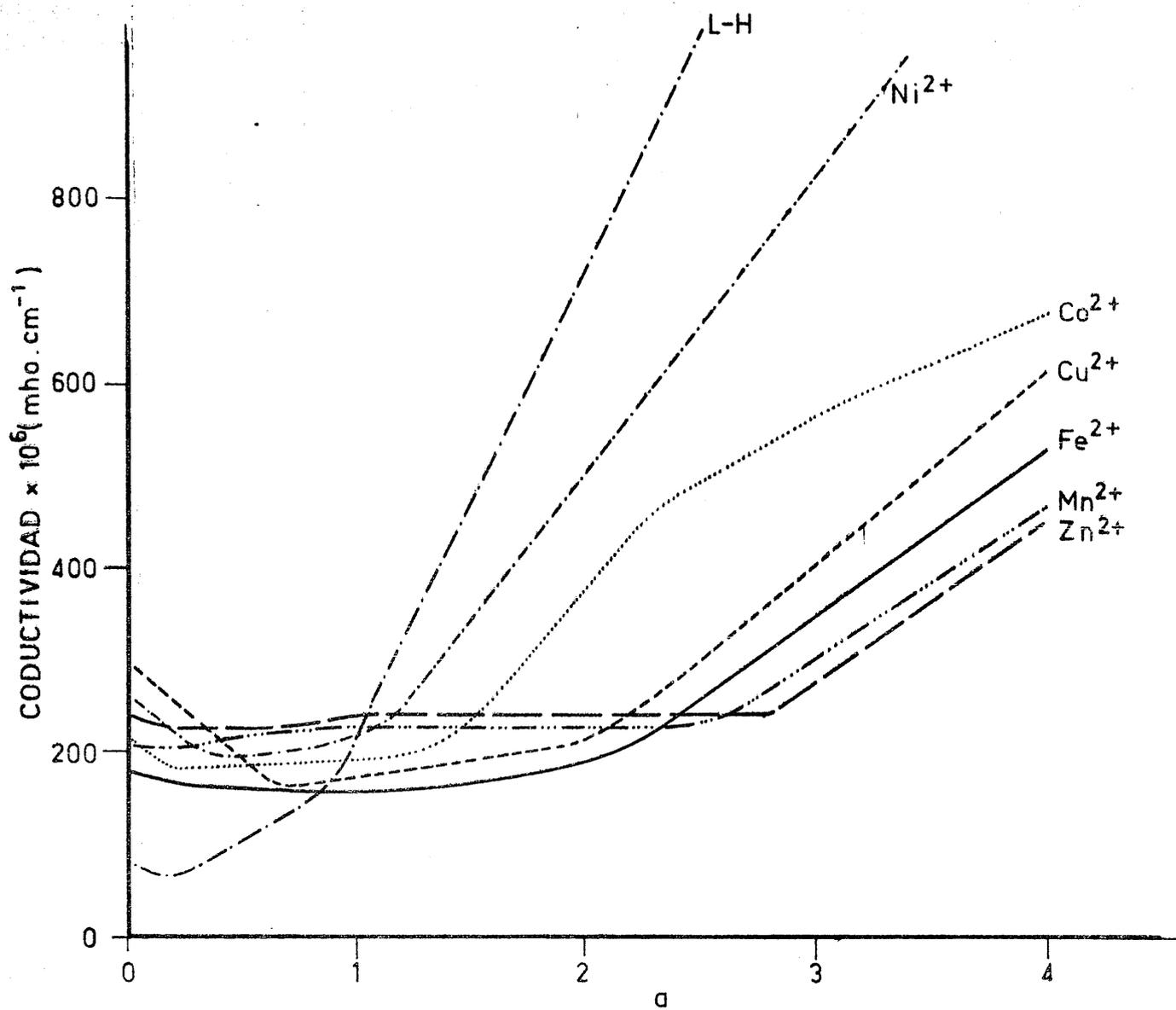


FIGURA 4.6.- Curvas conductimétricas de valoración de L-H puro y en presencia de iones M^{2+} , en relación estequiométrica $[M^{2+}]/[L-H]$ - igual a 1/1 .

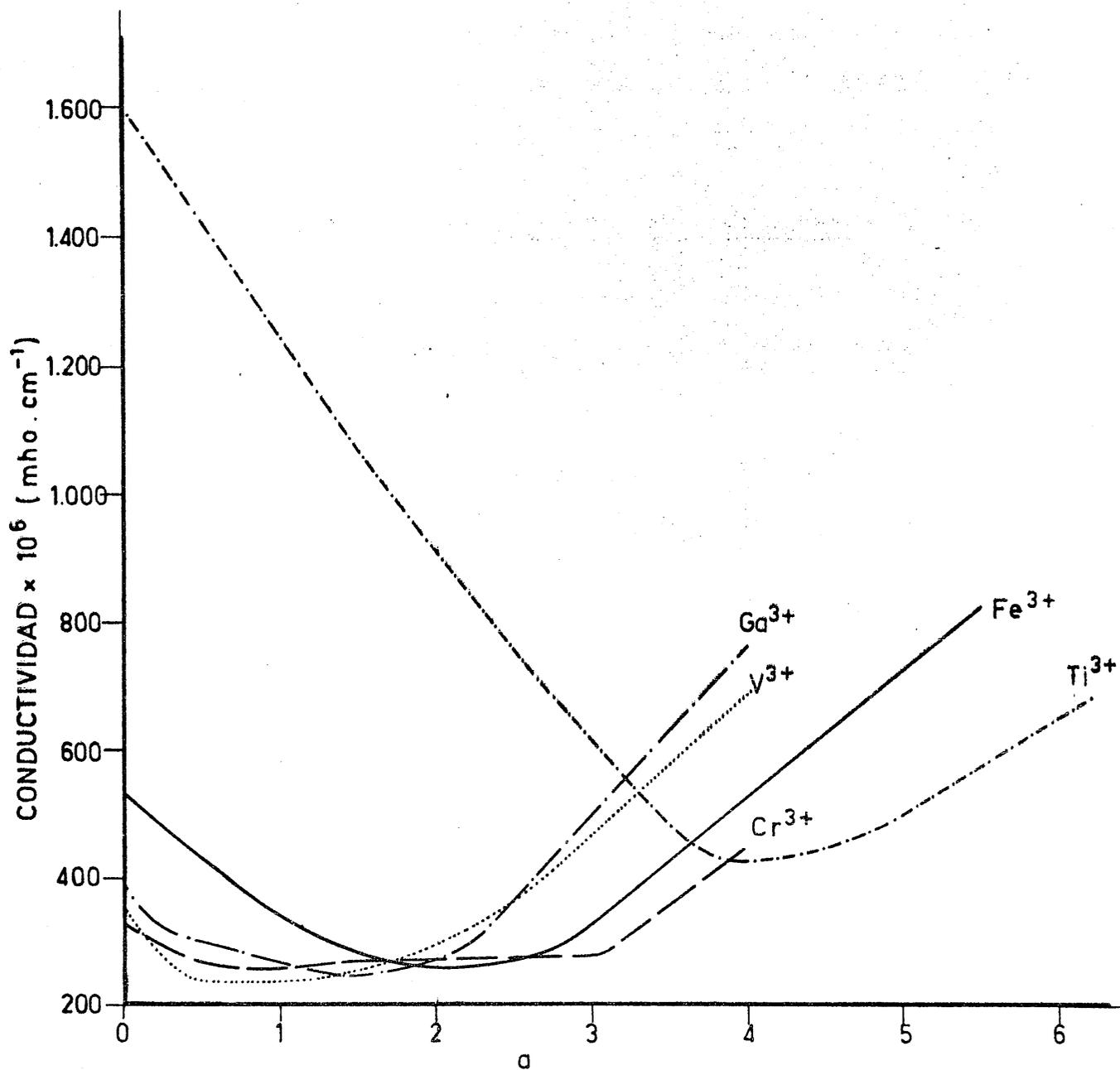


FIGURA 4.7.- Curvas conductimétricas de valoración de L-H en presencia de iones M^{3+} , en relación estequiométrica $[M^{3+}]/[L-H]$ igual a 1/1.

como es habitual, por \underline{a} . En la primera de dichas figuras se han representado las curvas correspondientes a los sistemas $M^{2+} / L-H$, mientras en la segunda aparecen las de los sistemas $M^{3+} / L-H$.

B.- Curvas de valoración potenciométrica.

La valoración de L-H en disolución acuosa, se ha efectuado en presencia de los iones metálicos M^{n+} , en relación estequiométrica $[M^{n+}] / [L-H]$ igual a 1/1 y a 1/2.

B.1.- Disoluciones con $[M^{n+}] / [L-H] = 1/1$.-

La valoración de las disoluciones conteniendo catión y ligando en relación estequiométrica igual a 1/1, ha permitido obtener las curvas potenciométricas de valoración que aparecen representadas en las Figuras 4.8 y 4.9, en las que se observa la variación del pH en función de \underline{a} , para cada uno de los sistemas estudiados. En la primera de dichas figuras se han representado las curvas correspondientes a los sistemas $M^{2+} / L-H$, mientras en la segunda aparecen la de los sistemas $M^{3+} / L-H$.

B.2.- Disoluciones $[M^{n+}] / [L-H] = 1/2$.-

La valoración de las disoluciones acuosas con $[M^{n+}] / [L-H] = 1/2$ ha permitido obtener las curvas que aparecen representadas en las Figuras 4.10 y 4.11 en las que se observa la variación del pH con \underline{m} (siendo \underline{m} los moles de base añadida por mol de ión metálico presente). En la Figura 4.10 se han representado las curvas correspondientes a los sistemas $M^{2+} / L-H$, donde no se ha incluido la correspondiente al ión Co^{2+} por tener igual curva de valoración que el L-H (Fig. 4.9). En la Figura 4.11 aparecen los sistemas $M^{3+} / L-H$.

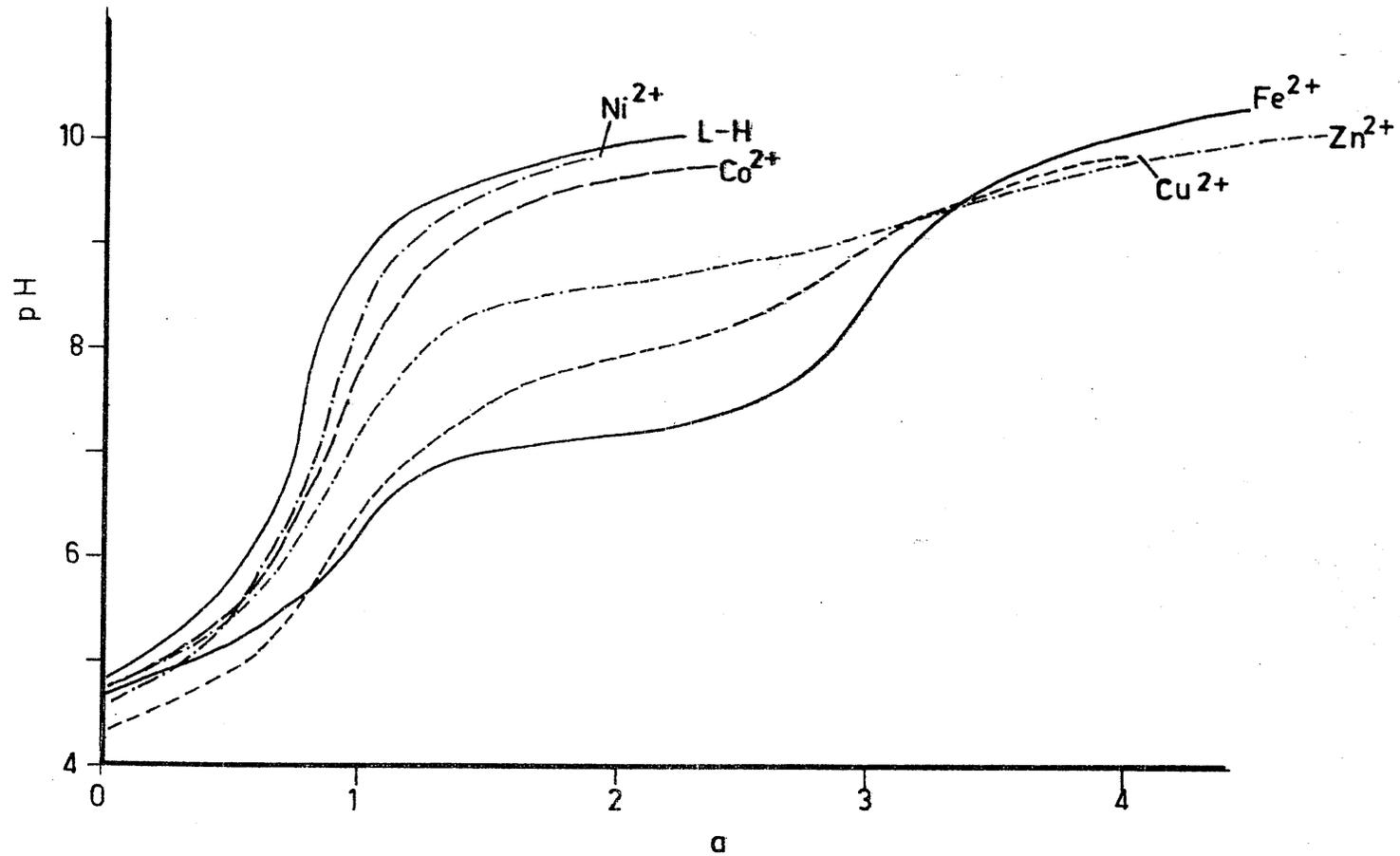


FIGURA 4.8.- Curvas potenciométricas de valoración de L-H puro y en presencia de iones M^{2+} , en relación estequiométrica $[M^{2+}]/[L-H]$ - igual a 1/1.

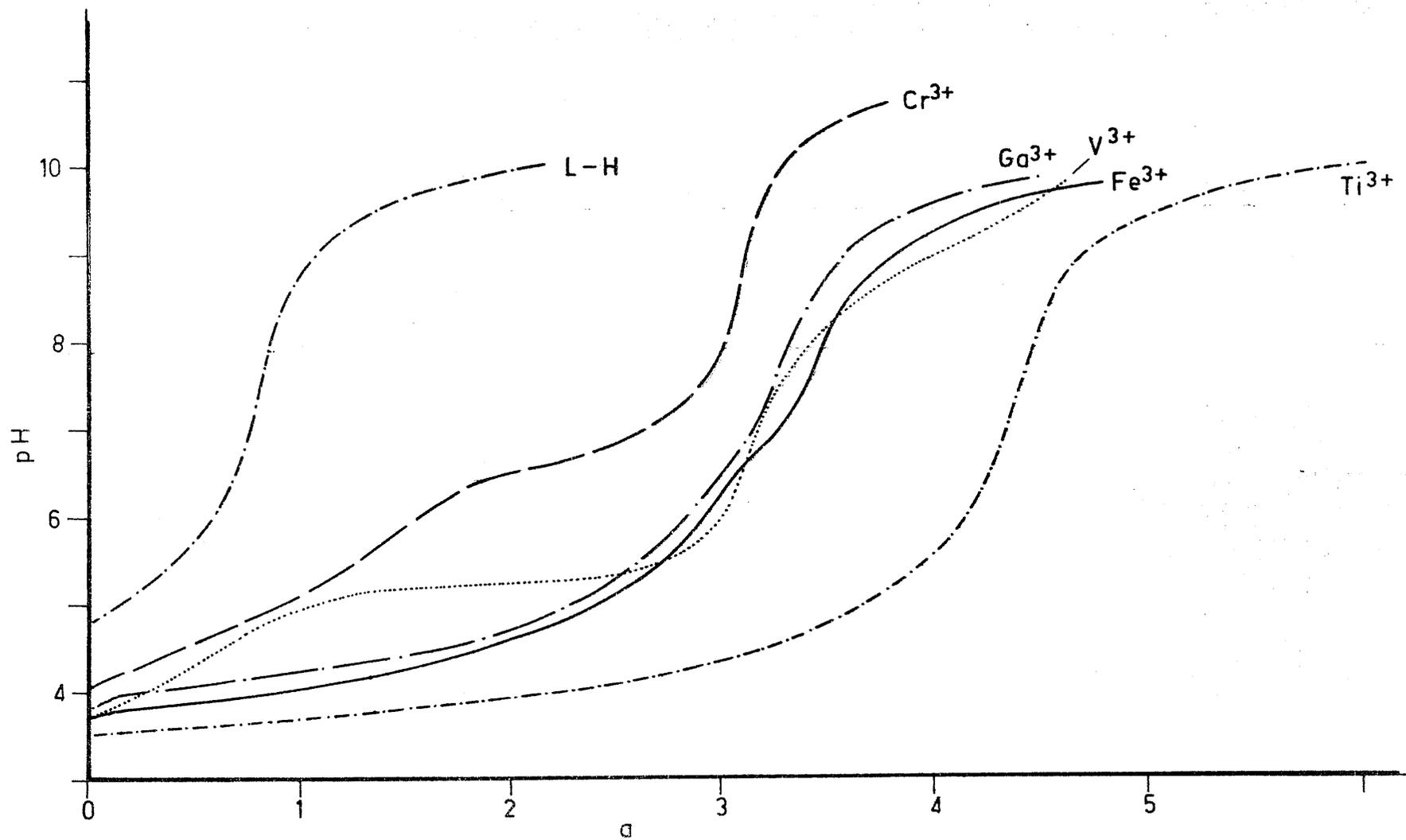


FIGURA 4.9. - Curvas potenciométricas de valoración de L-H puro y en presencia de iones M^{3+} , en relación estequiométrica $[M^{3+}] / [L-H]$ - igual a 1/1.

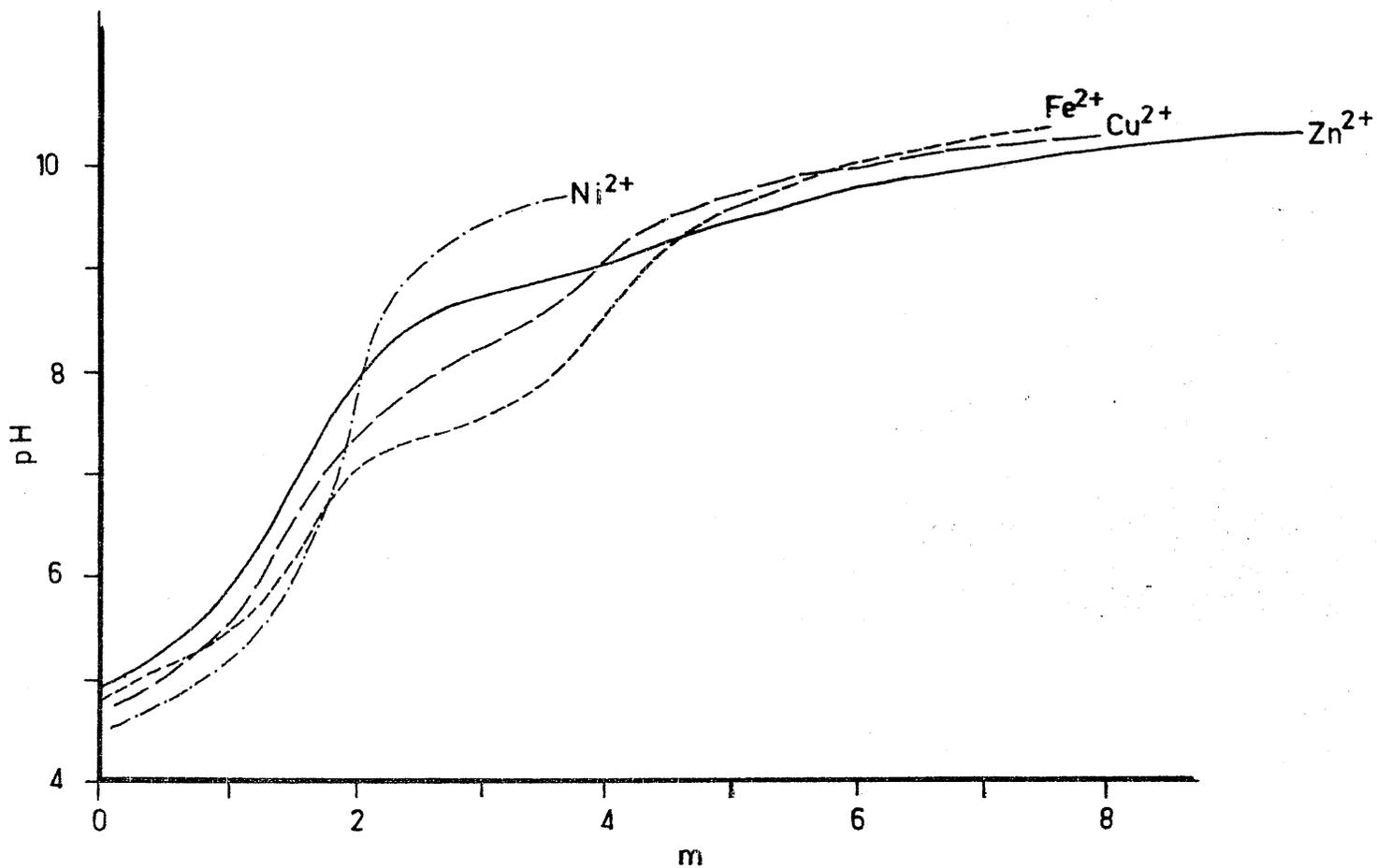


FIGURA 4.10.- Curvas potenciométricas de valoración de L-H en presencia de iones M^{2+} , en relación estequiométrica $[M^{2+}] / [L-H]$ igual a $1/2$.



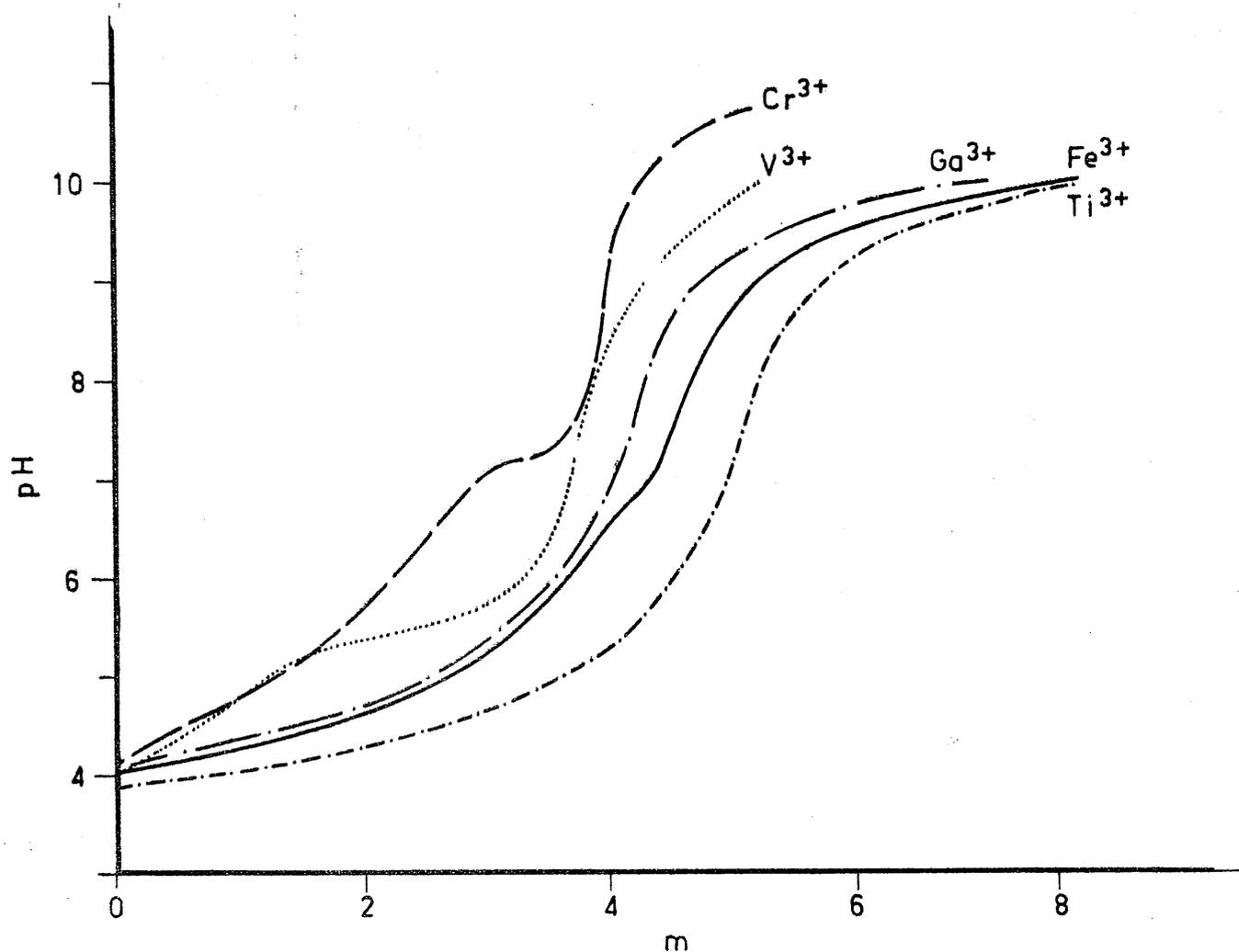


FIGURA 4.11.- Curvas potenciométricas de valoración de L-H en presencia de iones M^{3+} , en relación estequiométrica $[M^{3+}] / [L-H]$ - igual a $1/2$.

C. - Métodos espectrofotométricos.

Como se ha indicado anteriormente, los métodos espectrofotométricos utilizados para la determinación de las especies complejas formadas, han sido los de Job (67), Yoe-Jones (68) y Harvey-Manning (69).

Previamente a la utilización de estos métodos, se procedió a determinar las longitudes de onda de trabajo, así como el pH más adecuado en cada caso. Para seleccionar las longitudes de onda de trabajo, se prepararon disoluciones acuosas 10^{-4} M ó 10^{-3} M en L-H, dependiendo del catión presente en el medio. En todos los casos, dicho catión, M^{n+} , se encontraba en la disolución en cantidad adecuada para que la relación molar $[M^{n+}] / [L-H]$, en la misma, fuera 1/1, 1/2 y 1/3. Los resultados obtenidos al representar las absorbancias medidas, en cada caso, frente a λ , aparecen representados en las Figuras 4.12 a 4.24. Para el caso del Zn^{2+} y Mn^{2+} no se observa ninguna diferencia entre las curvas espectrales de L-H y la de L-H en presencia de los citados cationes, lo que, en principio, sugiere que no tiene lugar la formación de especie compleja alguna, que sea detectable espectrofotométricamente.

Para la selección del pH de trabajo se procedió en la forma habitual; a la longitud de onda previamente elegida se midió la absorbancia, A , de la disolución acuosa con $[M^{n+}] / [L-H] = 1/1$, representando $A = f(pH)$, según puede observarse en las Figuras 4.25 a 4.35. En todos los casos, el intervalo de pH en el cual A es constante resulta ser el comprendido entre 7 y 11. Debido a que las sales de los metales alcalinos y alcalinotérreos de ácidos débiles forman sales coloreadas con el ácido 1,3-dimetil-violínico(43), no se ha podido tamponar el medio de reacción a pH adecuado.

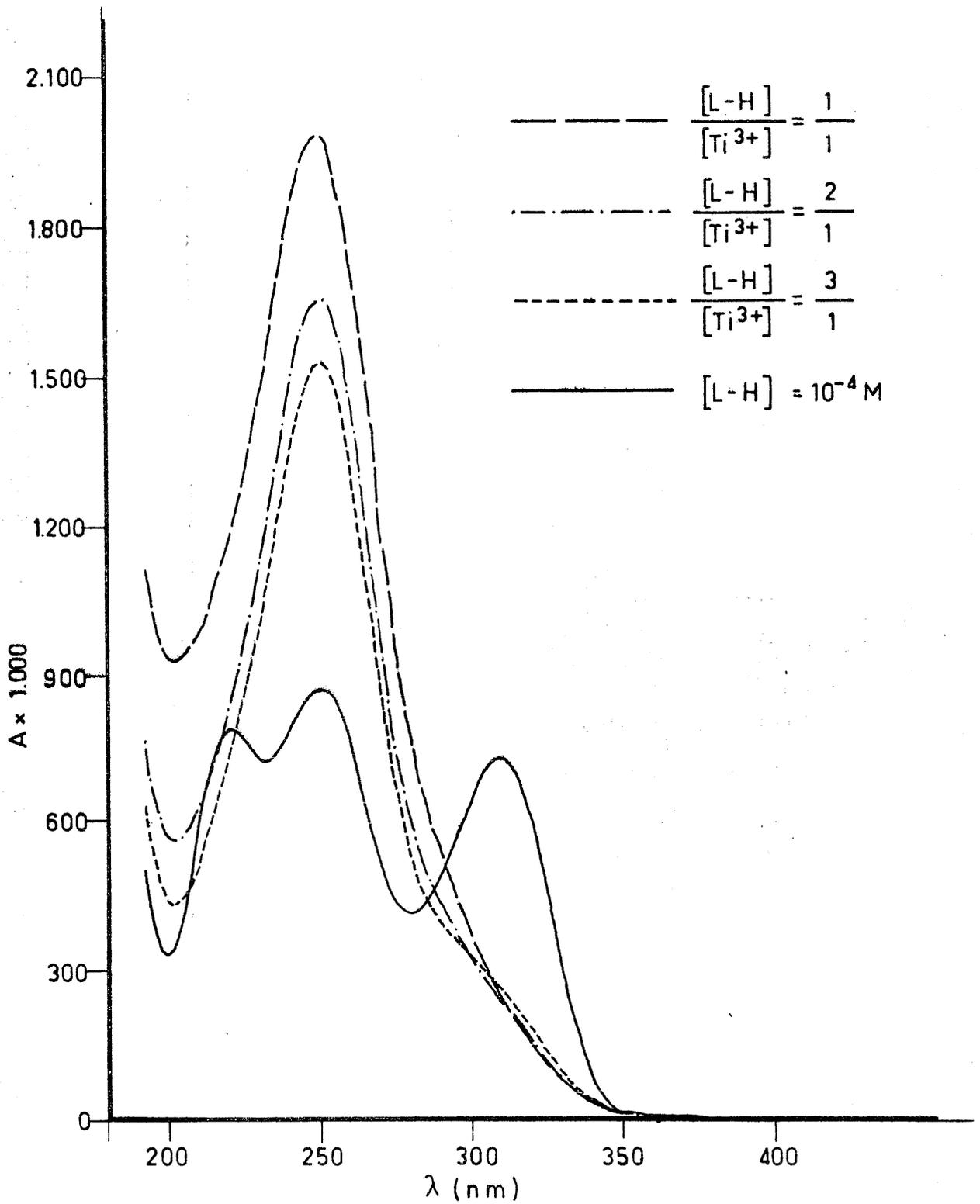


FIGURA 4.12.- Espectros de absorción en la zona del ultravioleta, de L-H y del sistema L-H/Ti³⁺.

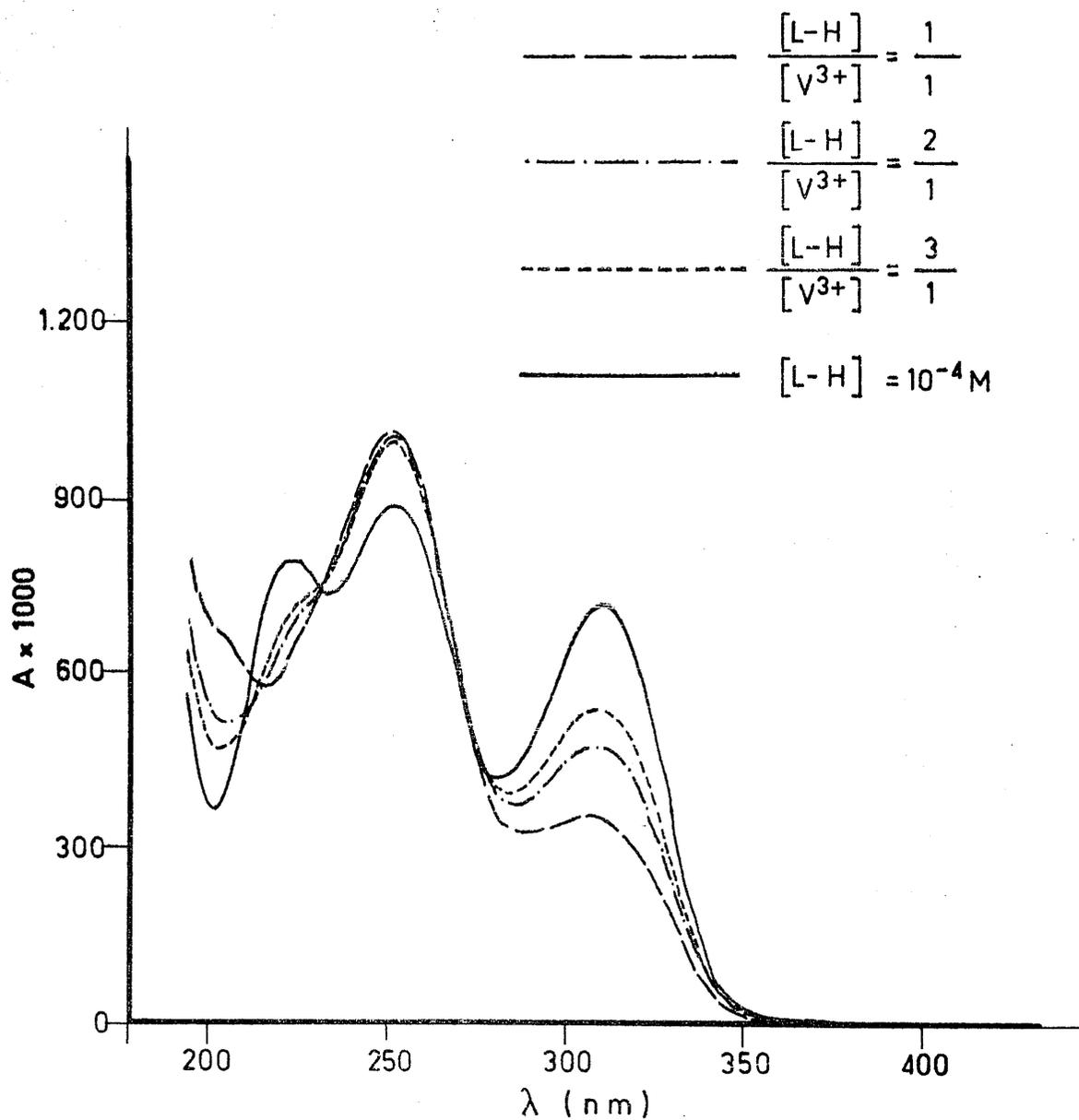


FIGURA 4.13.- Espectros de absorción en la zona del ultravioleta, de L-H y del sistema L-H/V³⁺.

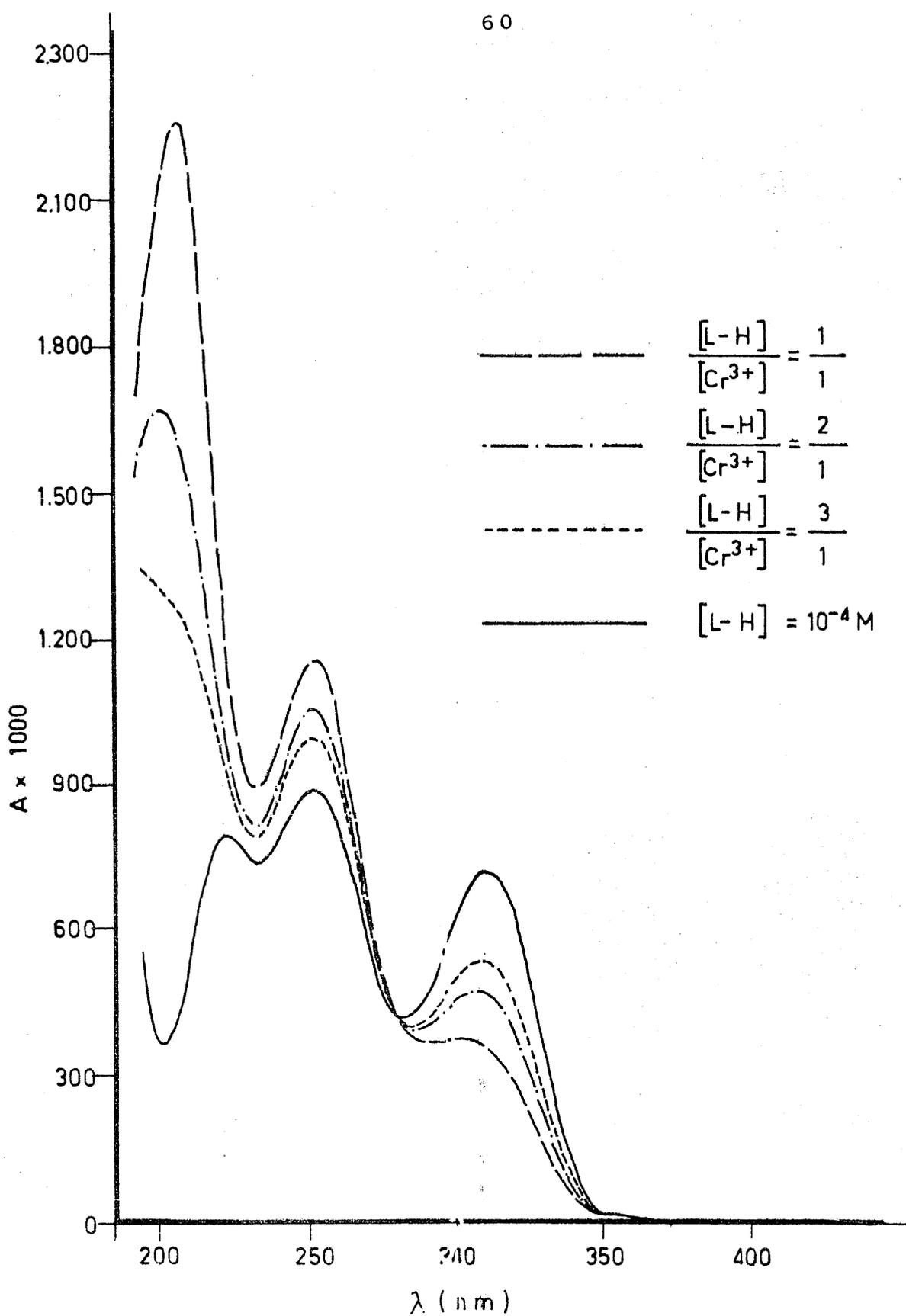


FIGURA 4.14.- Espectros de absorción en la zona del ultravioleta, de L-H y del sistema L-H/ Cr^{3+} .

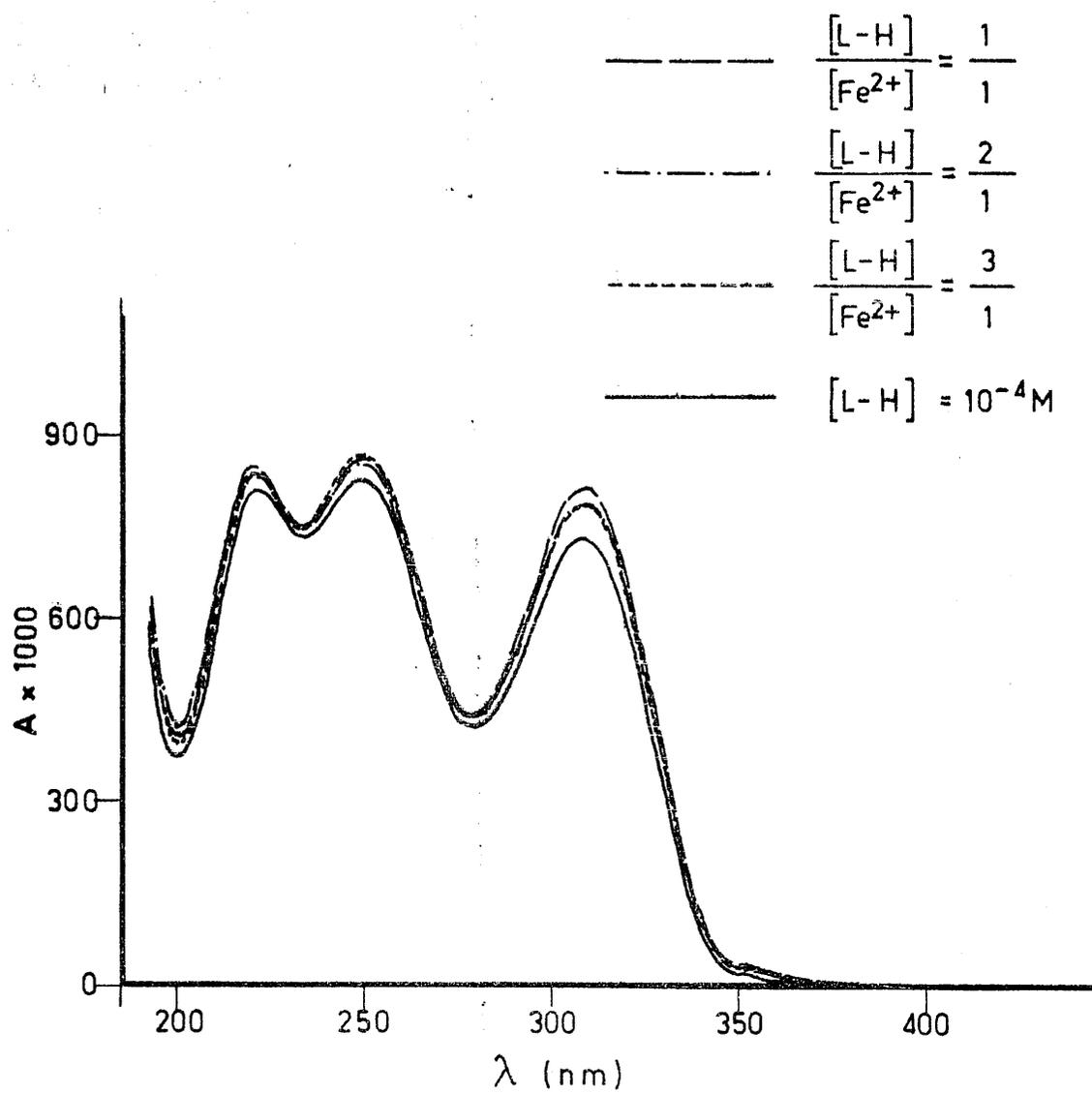


FIGURA 4.15.- Espectros de absorción en la zona del ultravioleta, de L-H y del sistema L-H/ Fe^{2+} .

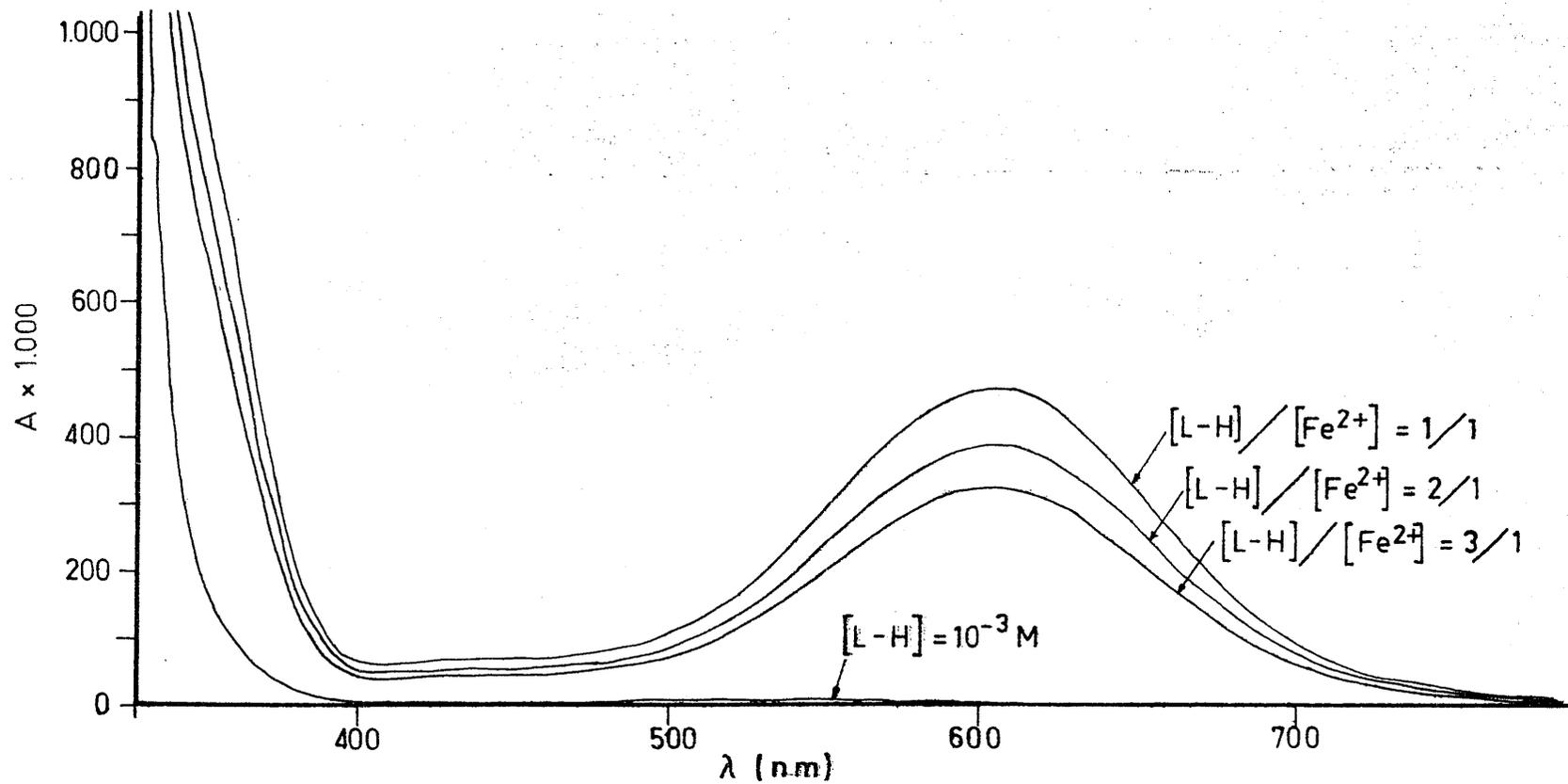


FIGURA 4.16.- Espectros de absorción en la zona del visible , de L-H y del sistema L-H/Fe²⁺ .

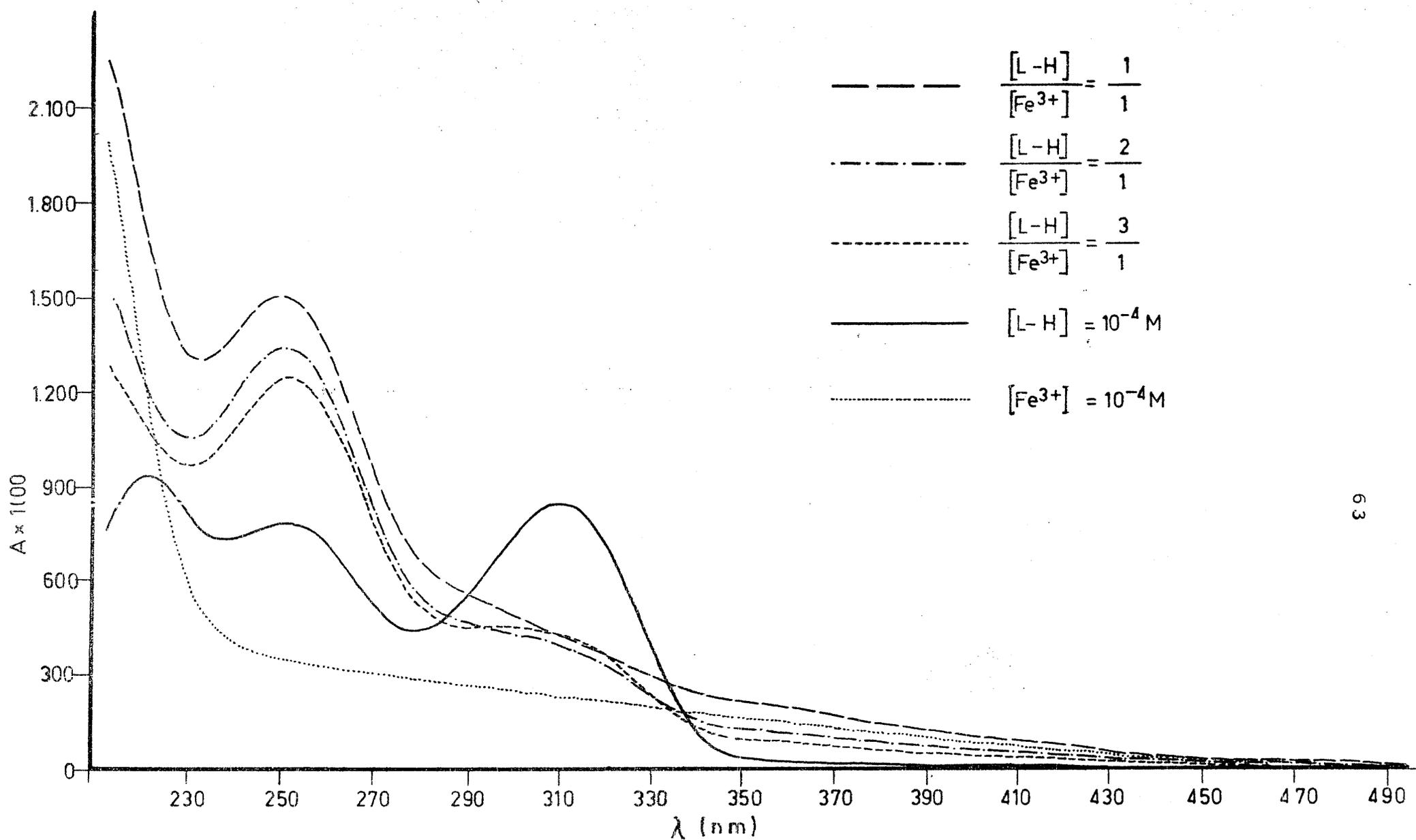


FIGURA 4.17.- Espectros de absorción en la zona del ultravioleta y visible, de L-H y del sistema L-H/ Fe^{3+} .

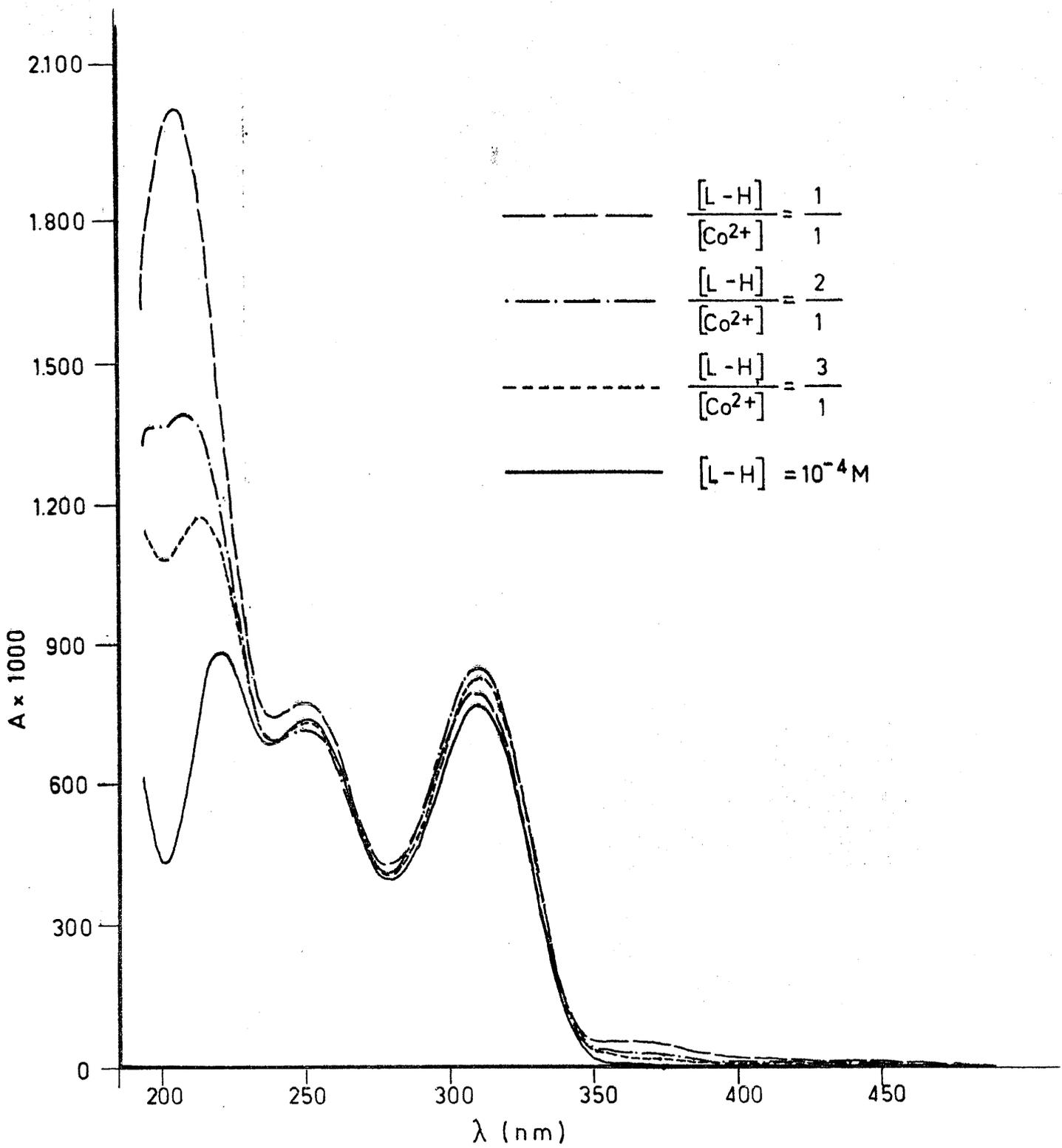


FIGURA 4.18.- Espectros de absorción en la zona del ultravioleta de L-H y del sistema L-H/ Co^{2+} .

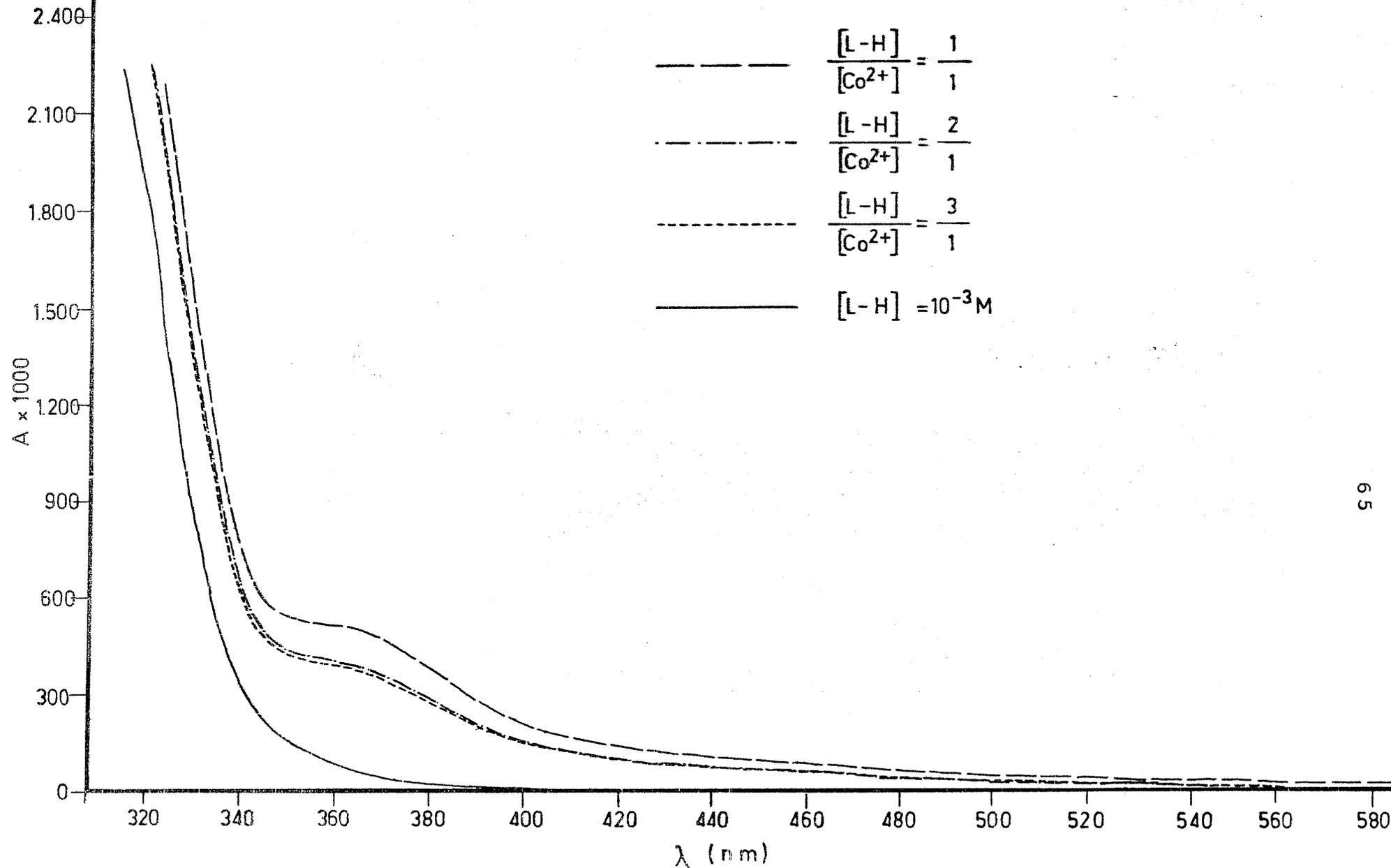


FIGURA 4.19.- Espectros de absorción en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/Co²⁺.

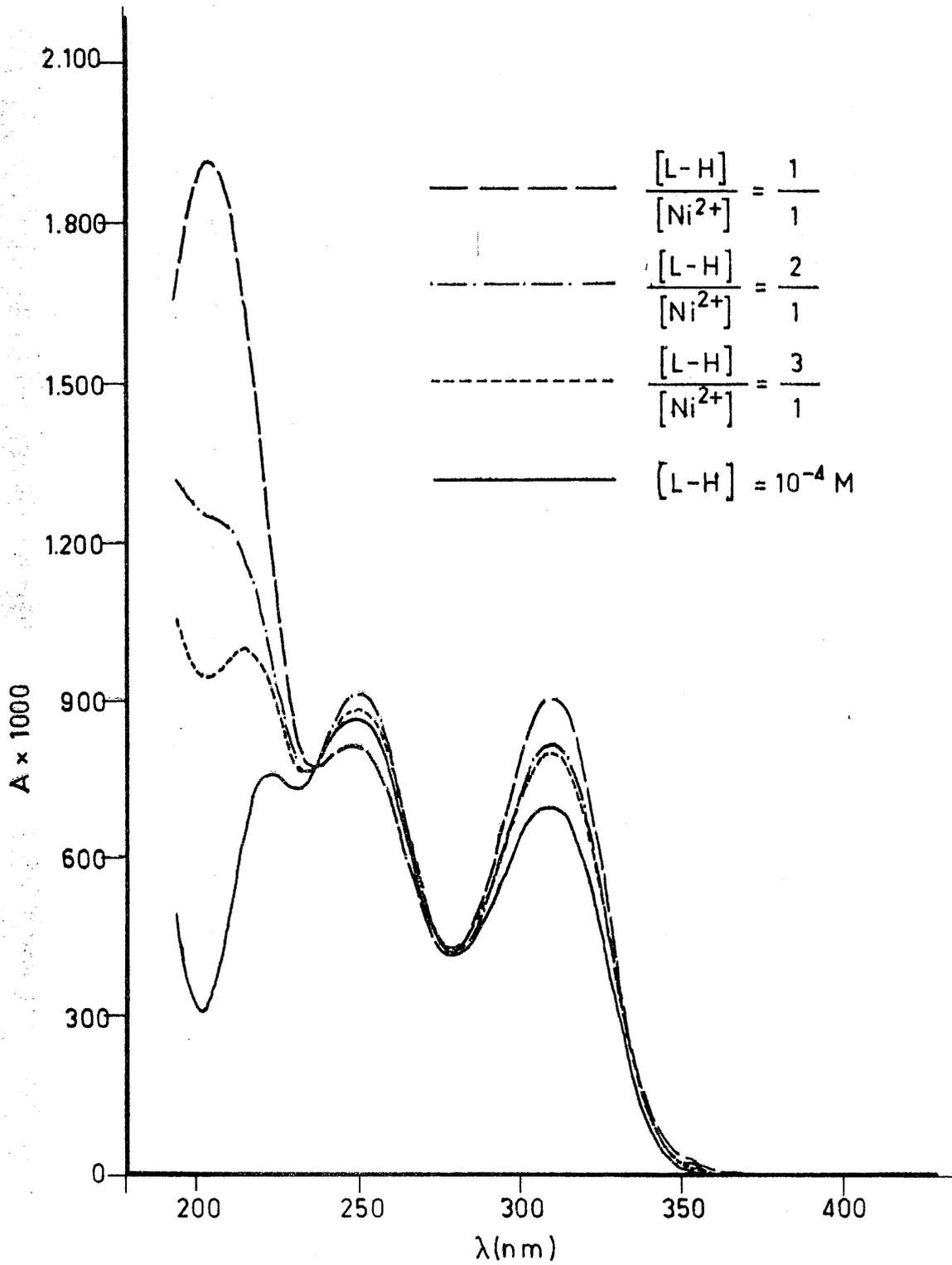


FIGURA 4.20.- Espectros de absorción en la zona del ultravioleta, de L-H y del sistema L-H/ Ni^{2+} .

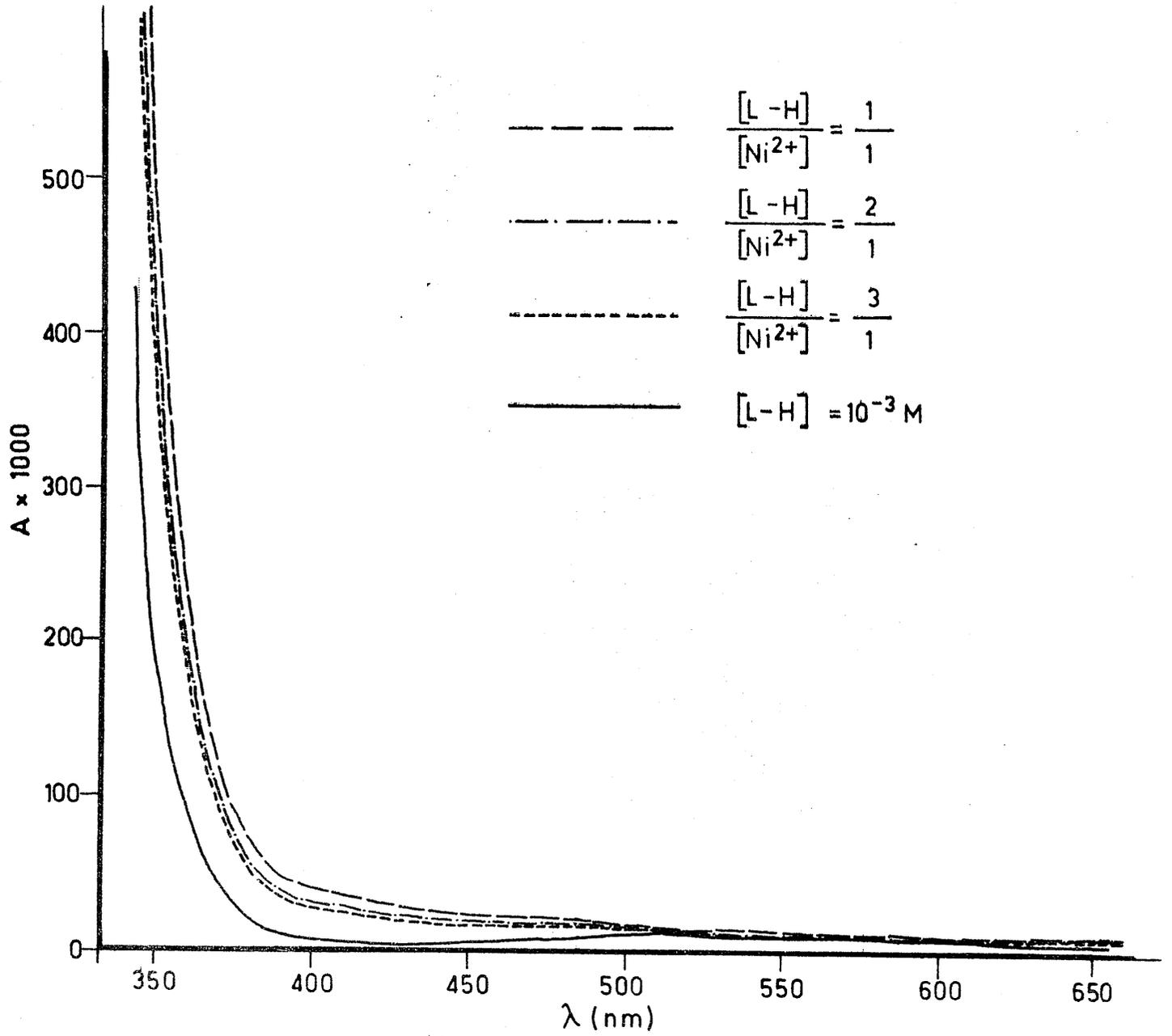


FIGURA 4.21.- Espectros de absorción en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/ Ni^{2+}

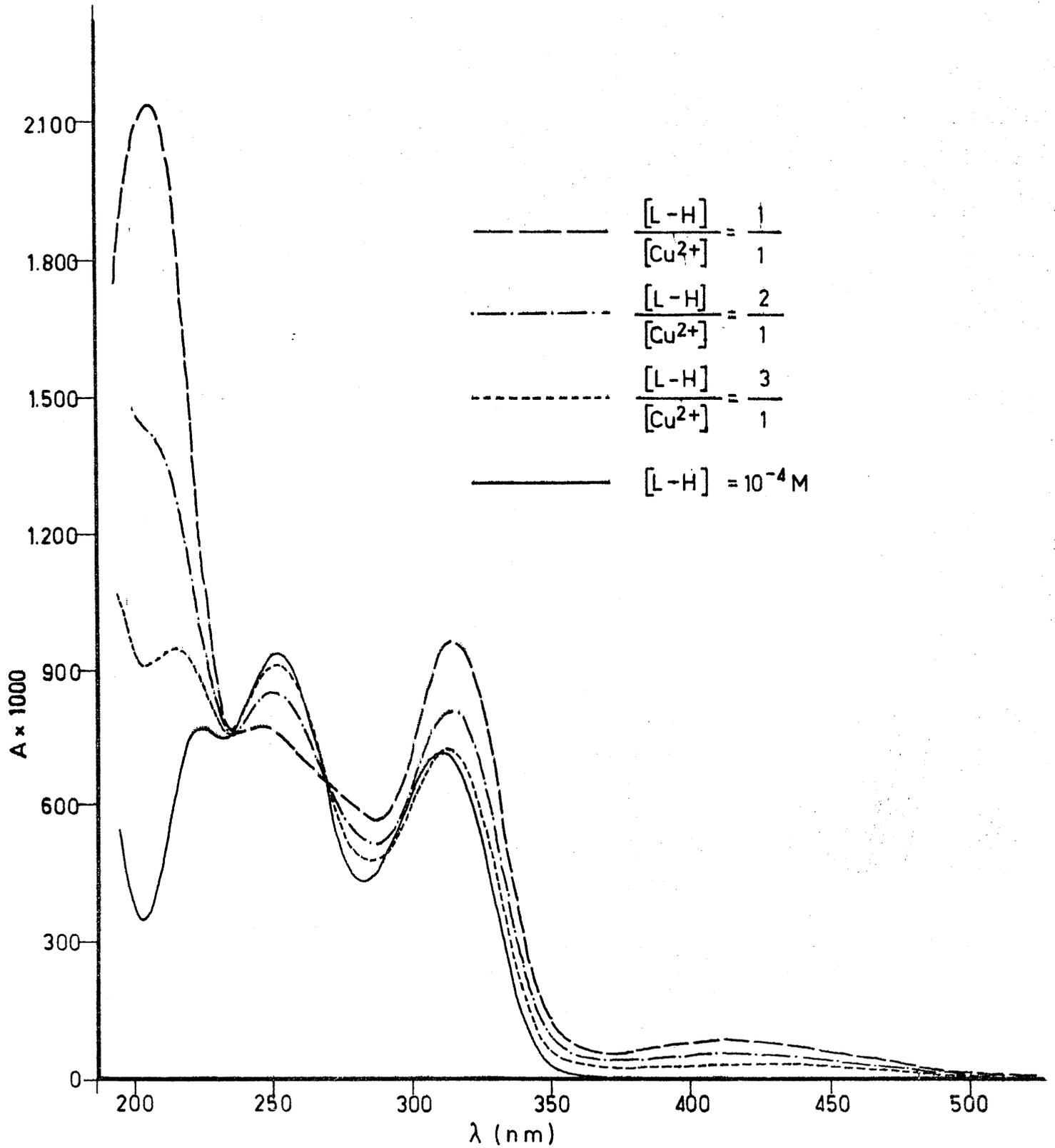


FIGURA 4.22.- Espectros de absorción en la zona del ultravioleta , de L-H y del sistema L-H/Cu²⁺ .

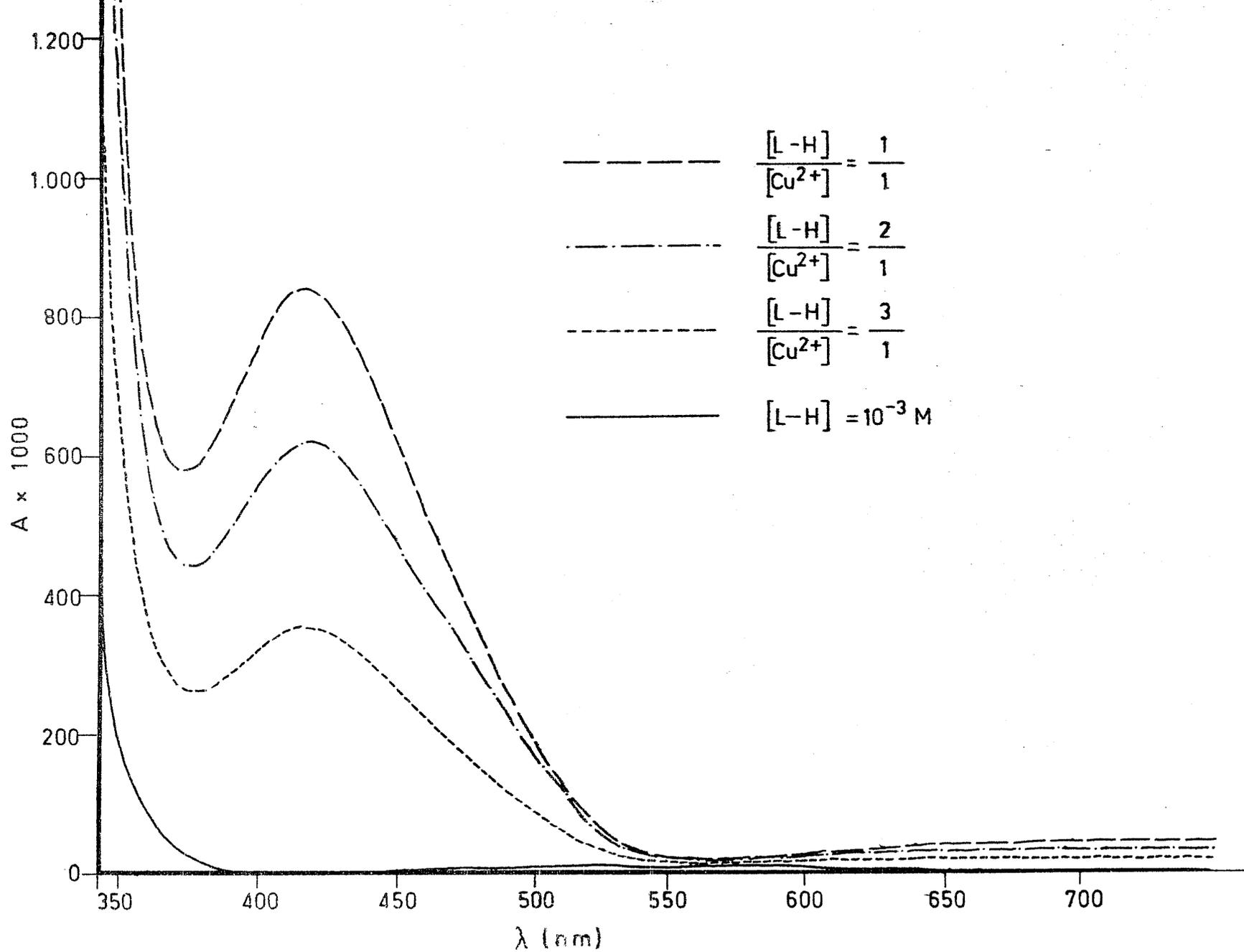


FIGURA 4.23.- Espectros de absorción en la zona del visible, de L-H y del sistema L-H/Cu²⁺.

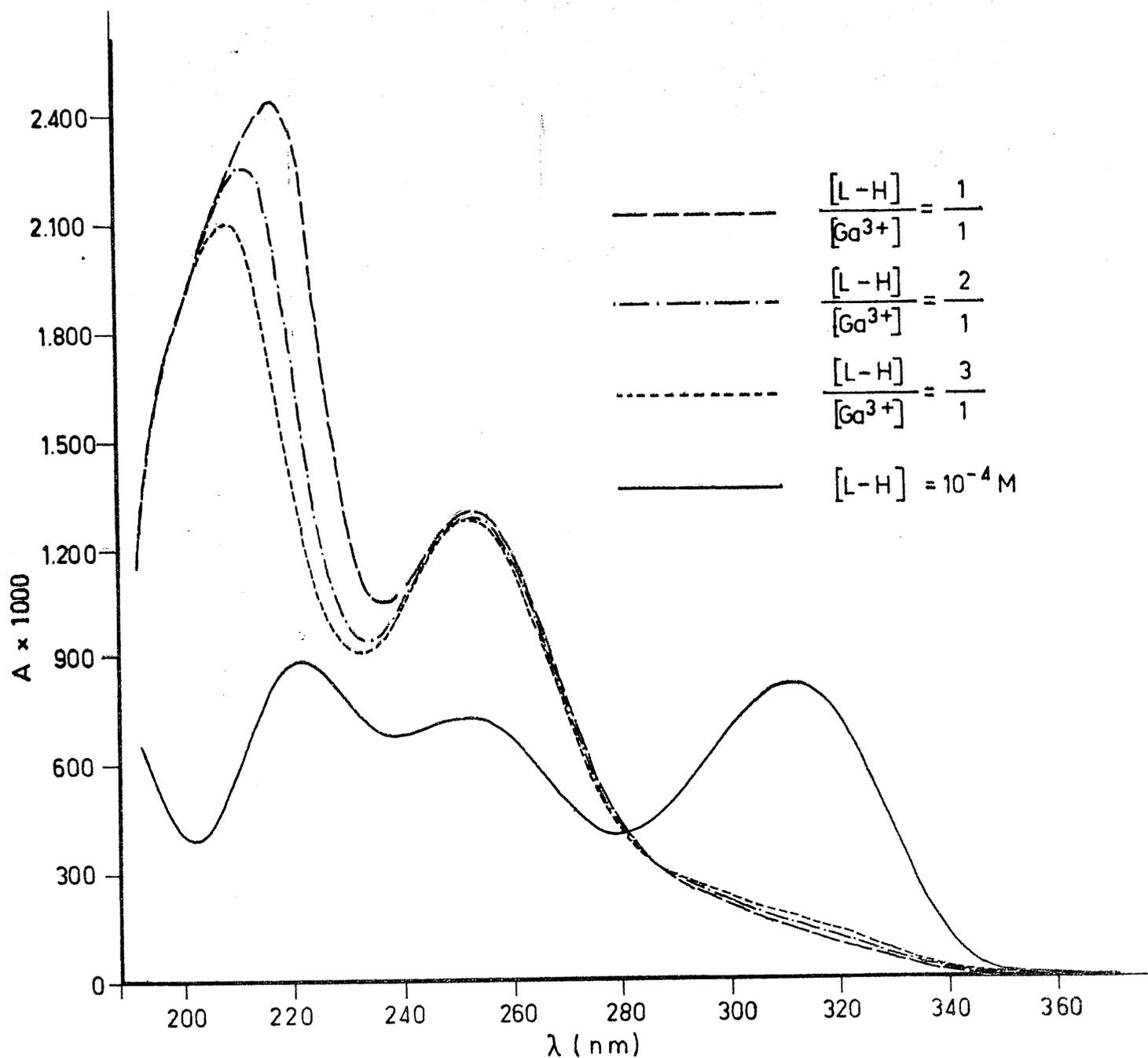


FIGURA 4.24.- Espectros de absorción en la zona del ultravioleta, de L-H y del sistema L-H/ Ga^{3+} .

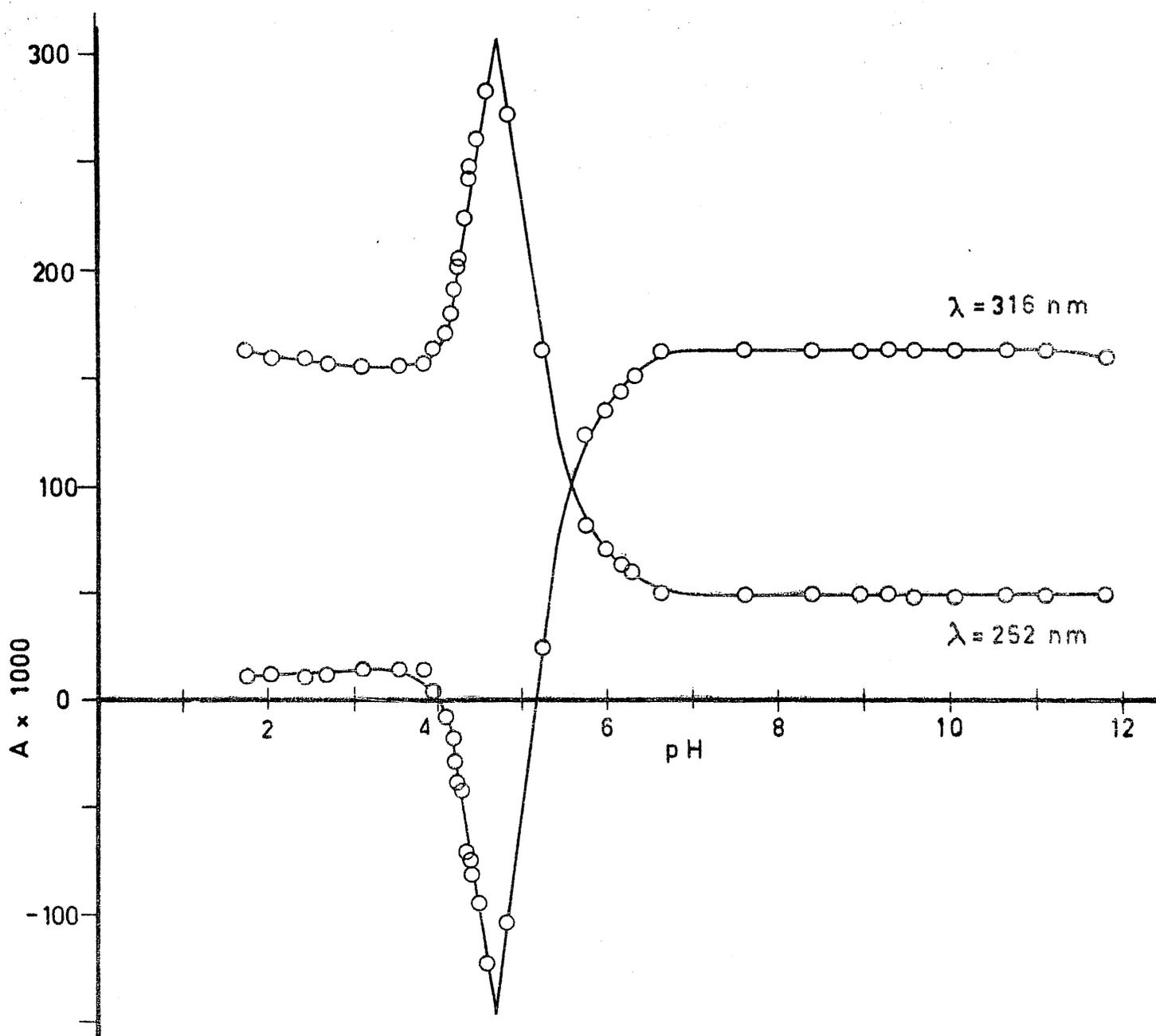


FIGURA 4.25.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Ti}^{3+}/\text{L-H}$ en función del pH .

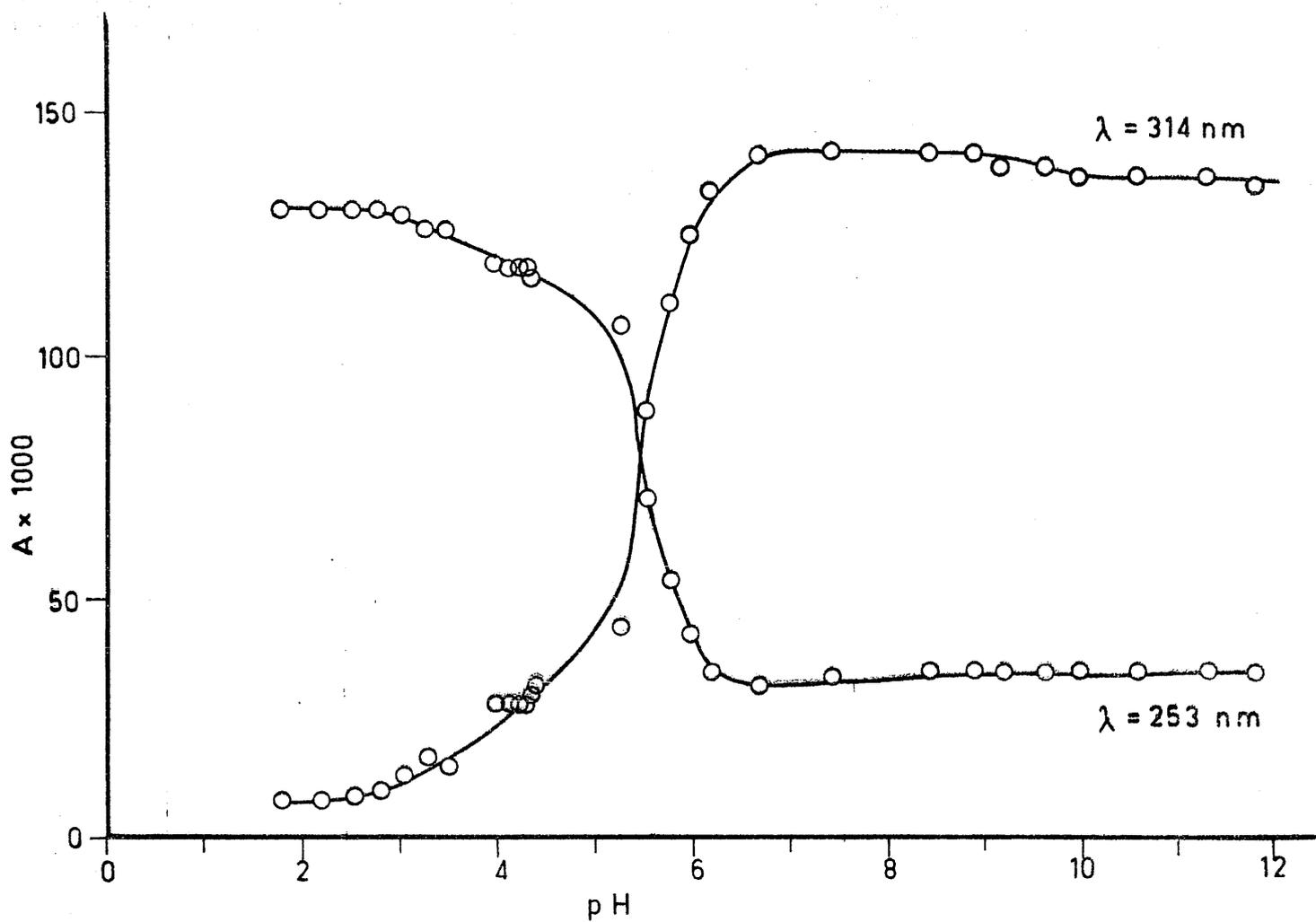


FIGURA 4.26.- Variación de la absorbancia del sistema $V^{3+}/L-H$ en función del pH .

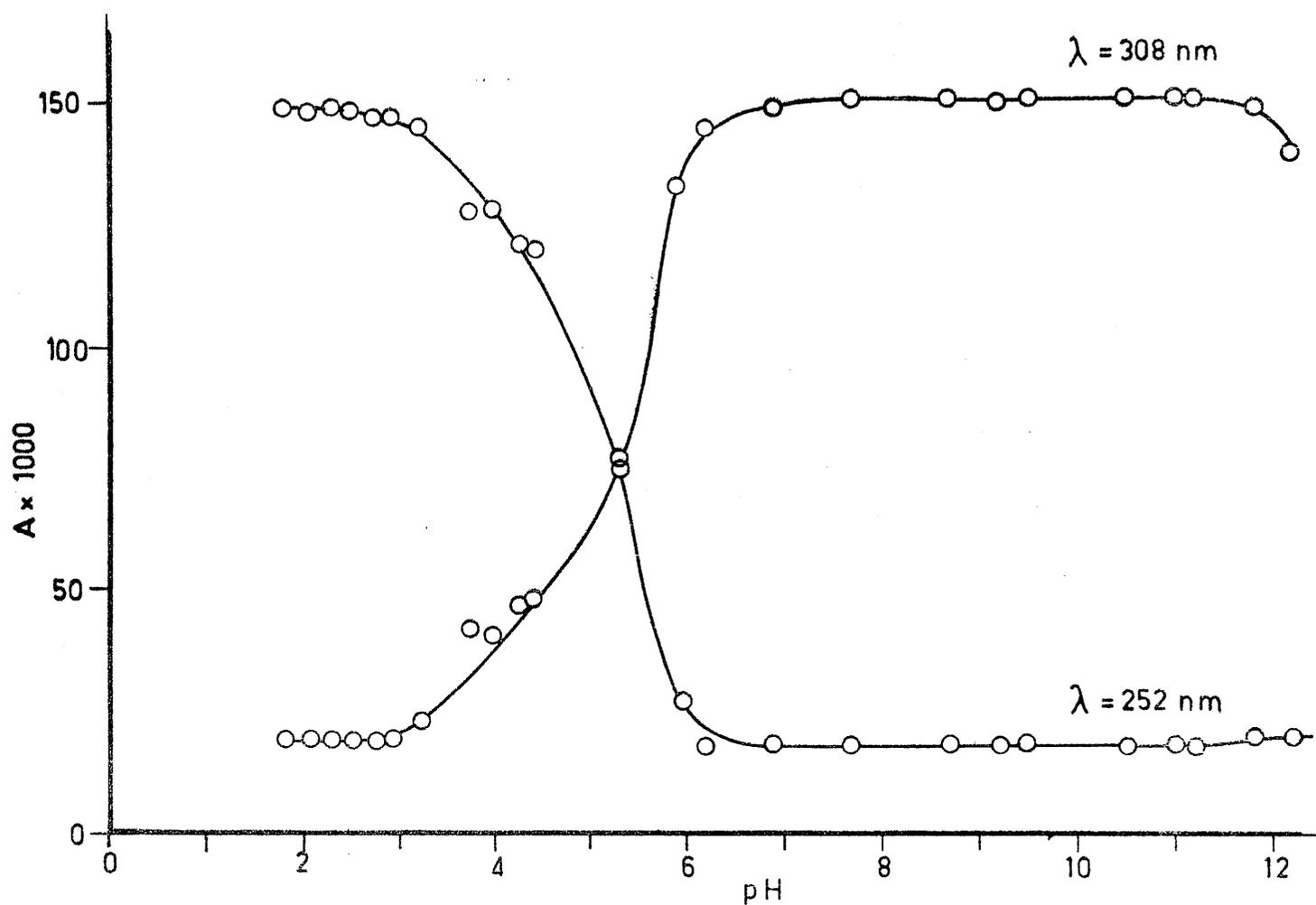


FIGURA 4.27.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Cr}^{3+}/\text{L-H}$ en función del pH .

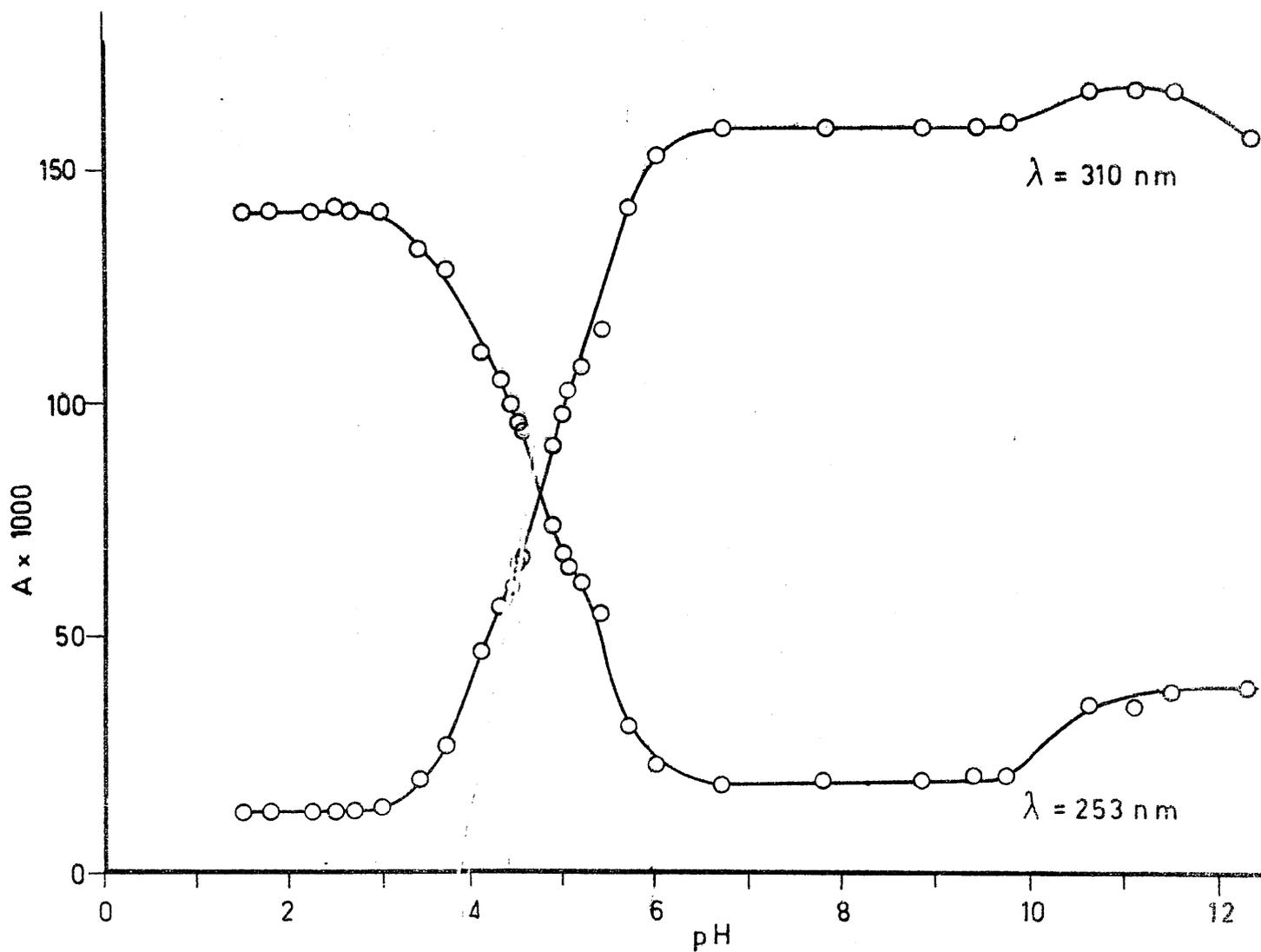


FIGURA 4.28.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Mn}^{2+}/\text{L-H}$ en función del pH.

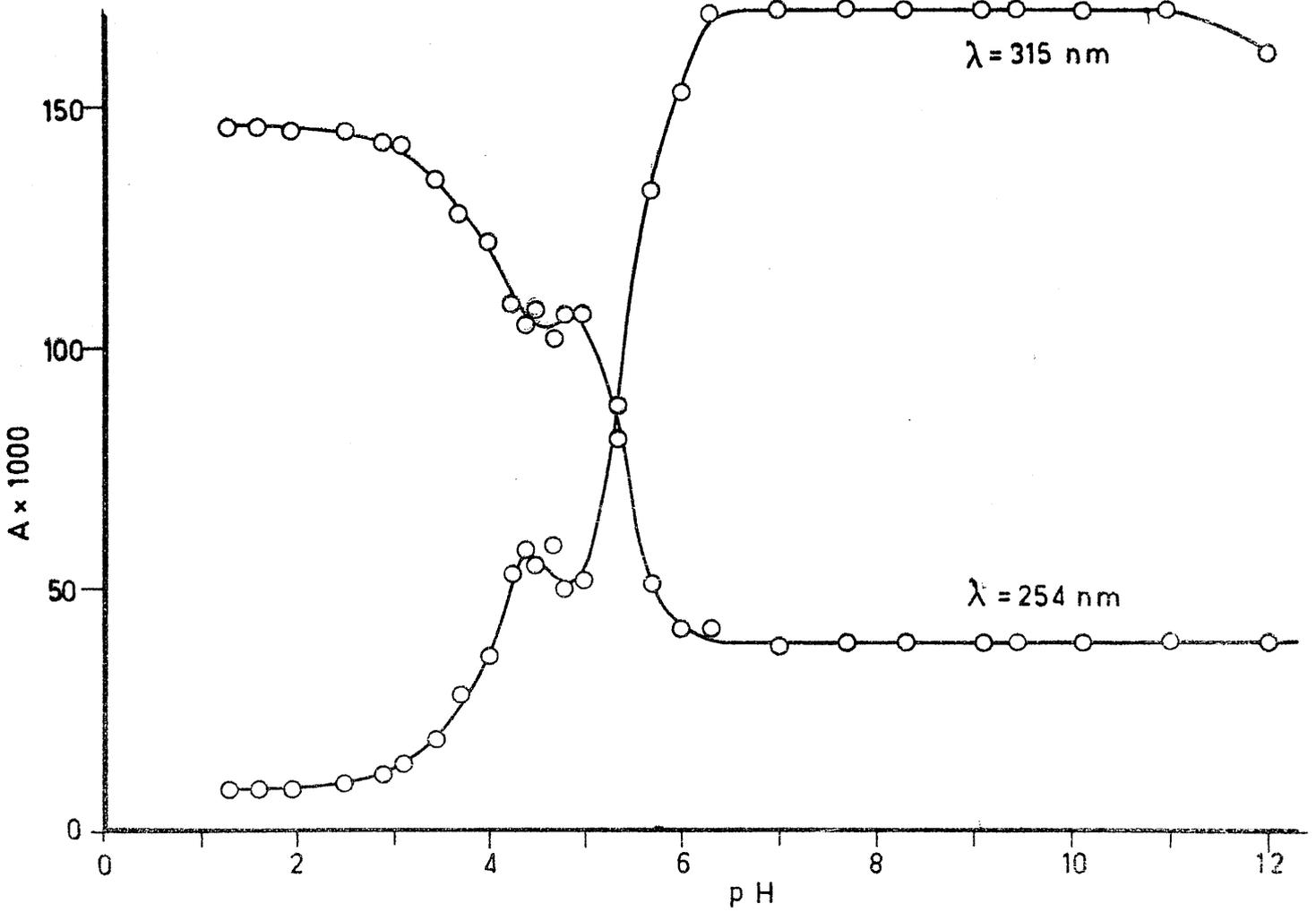


FIGURA 4.29.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$ en función del pH .

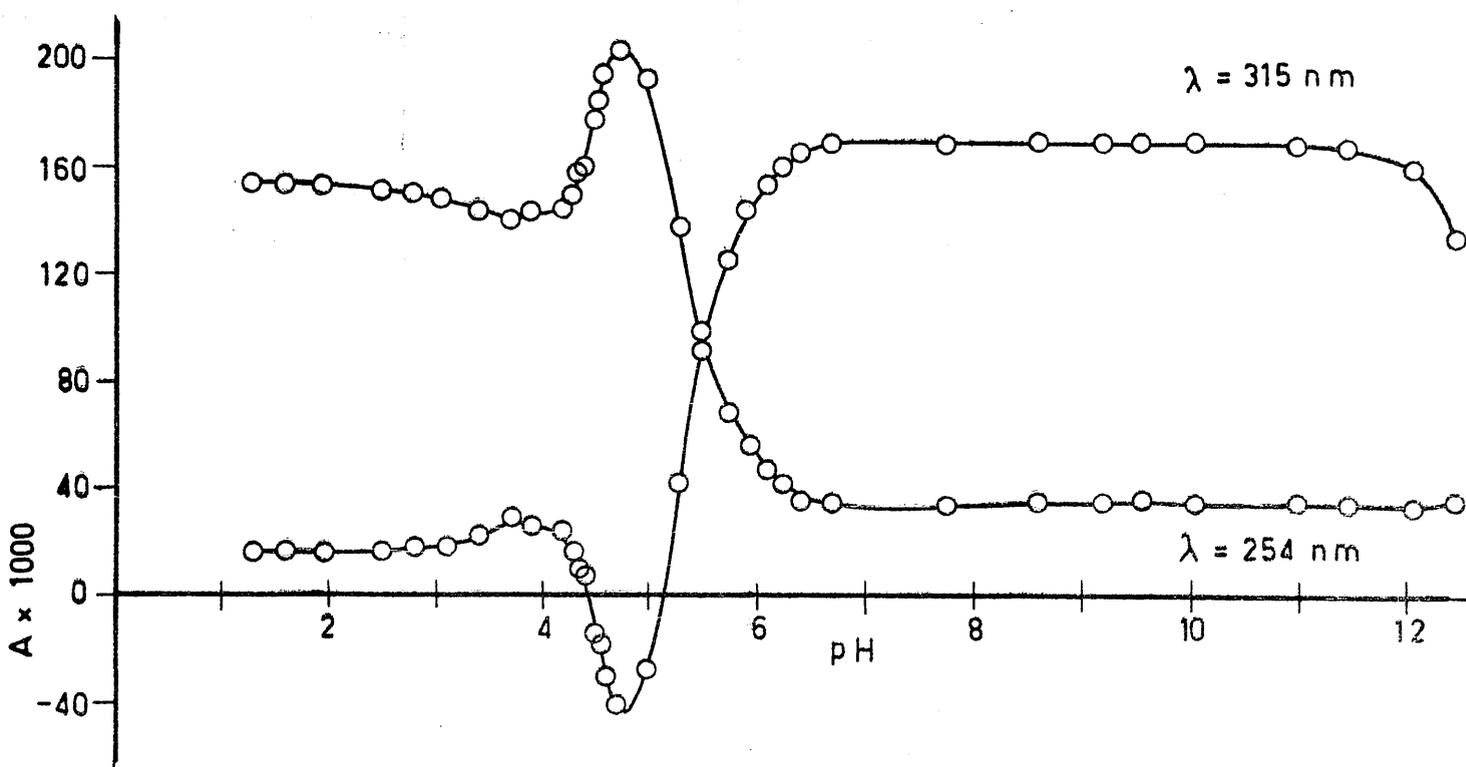


FIGURA 4.30.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ en función del pH .

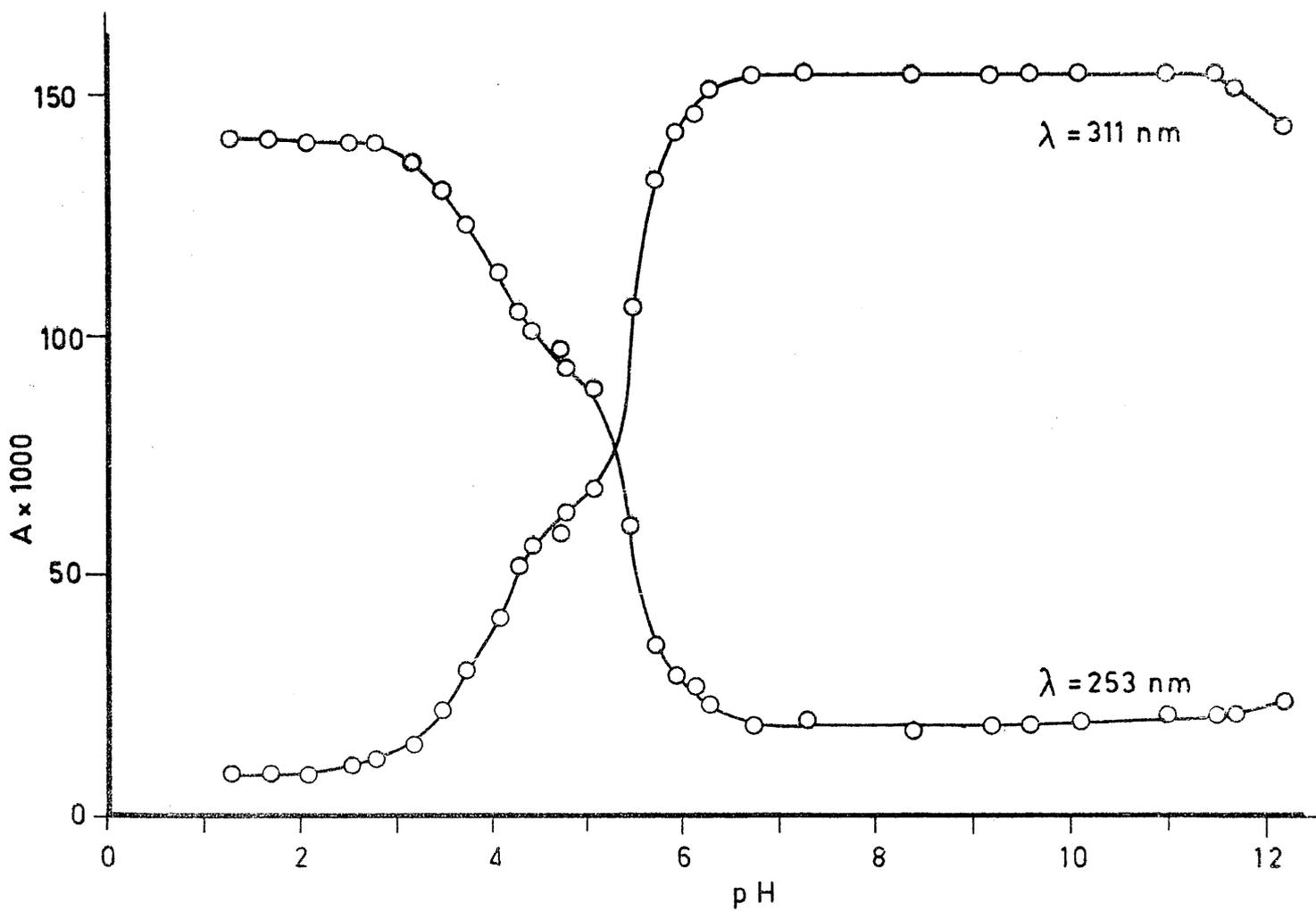


FIGURA 4.31.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$ en función del pH .

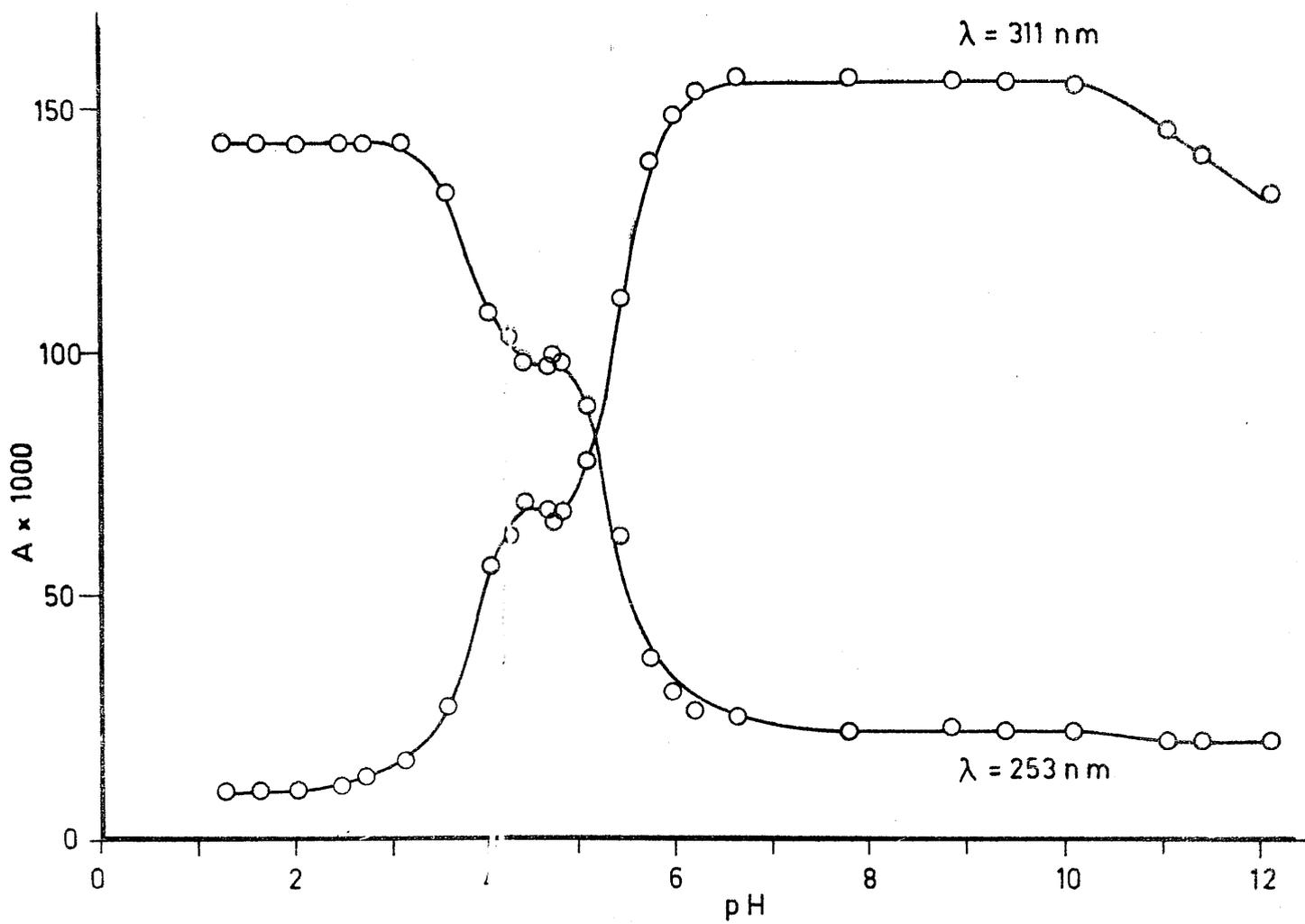


FIGURA 4.32.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$ en función del pH.

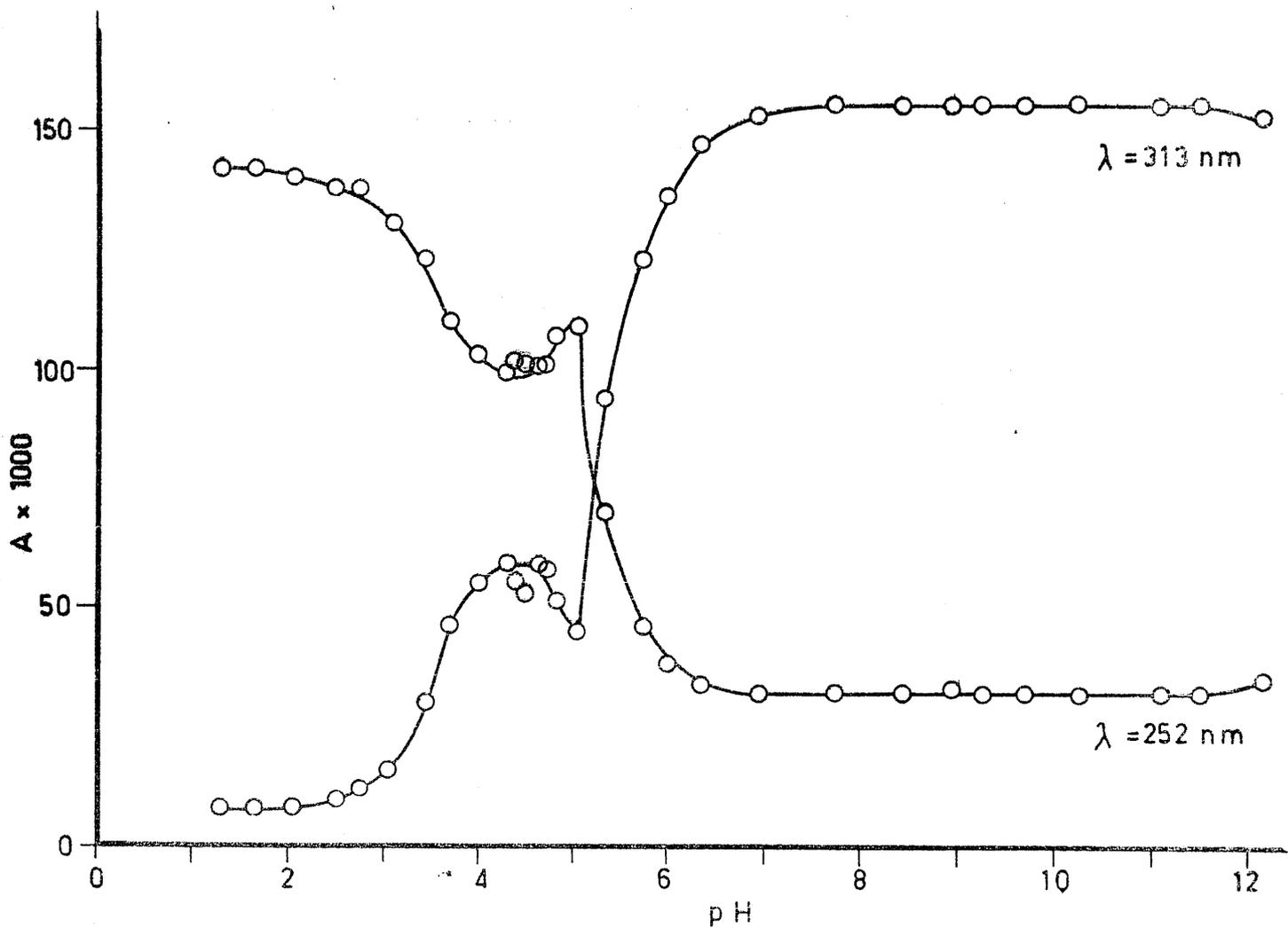


FIGURA 4.33.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$ en función del pH .

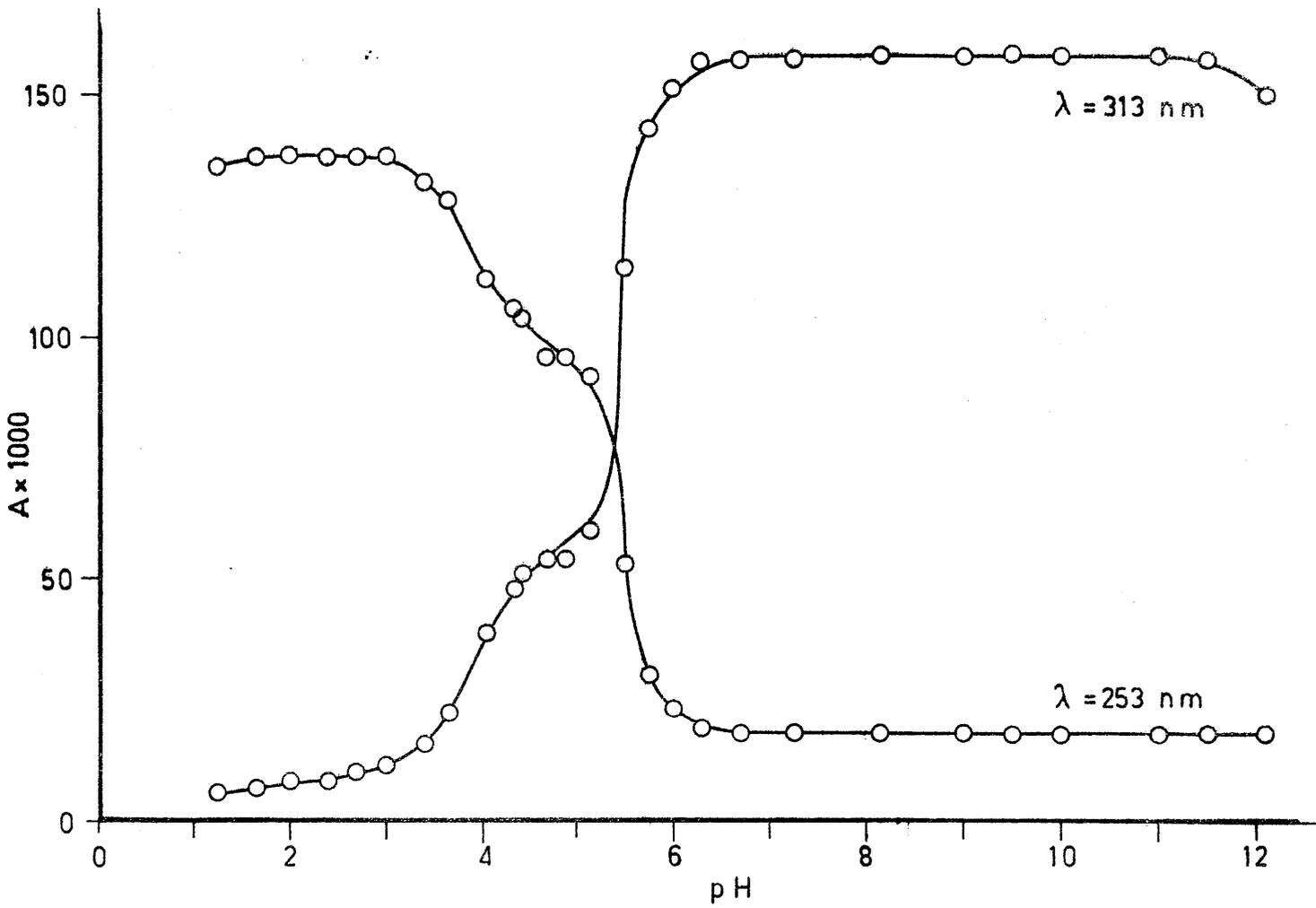


FIGURA 4.34.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Zn}^{2+}/\text{L-H}$ en función del pH .

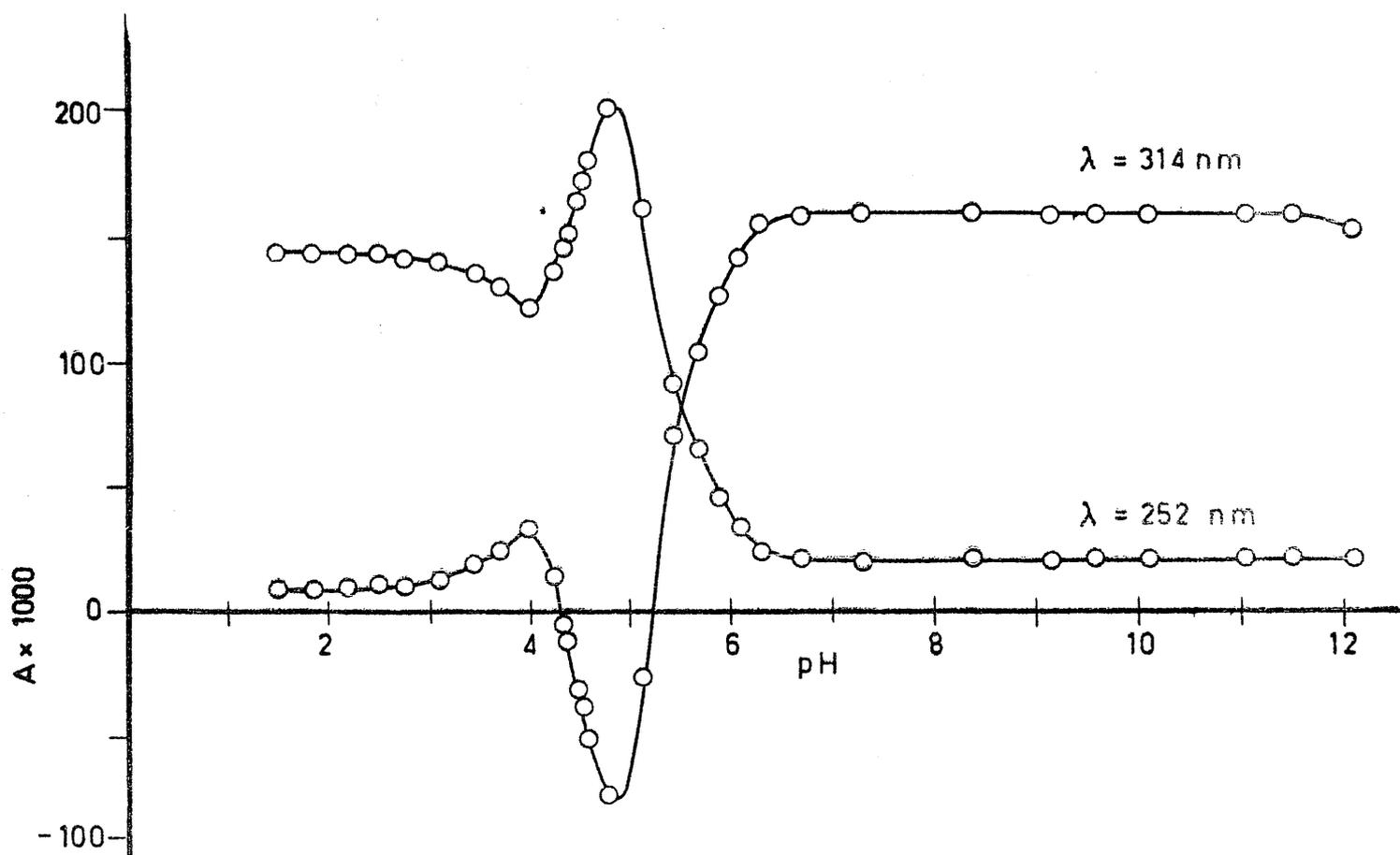


FIGURA 4.35.- Variación de la absorbancia del sistema $\text{Ga}^{3+}/\text{L-H}$ en función del pH .

C. 1. - Método de Job. -

La utilización del método de Job nos ha permitido obtener los resultados que aparecen en las Tablas 4.5 a 4.13, los cuales aparecen representados adecuadamente en las Figuras 4.36 a 4.44 .

C. 2. - Método de Yoe-Jones. -

La aplicación del método de Yoe-Jones, ha permitido obtener los datos que se indican en las Tablas 4.14 a 4.21 los cuales se han representado en las Figuras - 4.45 a 4.52.

C. 3. - Método de Harvey-Manning. -

La utilización del método de Harvey-Manning, ha permitido obtener los resultados que se indican en las Tablas 4.22 a 4.31, los cuales se han representado en las Figuras 4.53 a 4.61 .

4.2.2. - Constantes de estabilidad

Para la determinación de las constantes de estabilidad de las distintas especies complejas detectadas en disolución, se ha empleado el método potenciométrico propuesto por Bjerrum (56) y los métodos espectrofotométricos de Job (67) y de Yoe-Jones (68).

A. - Método de Bjerrum.

La aplicación del método propuesto por Bjerrum (56) para la determinación de constantes de estabilidad de especies complejas, en disolución acuosa, a las Figuras 4.8 a

TABLA 4.5

APLICACION DEL METODO DE JOB AL SISTEMA $Ti^{3+}/L-H$ EN DISOLUCION ACUOSA $[Ti^{3+}] + [L-H] = 10^{-4}M$

$\frac{[L-H]}{[L-H] + [Ti^{3+}]}$	A x 1000
	$\lambda = 316nm$
0	0
0'1	-146
0'2	-219
0'3	-281
0'4	-325
0'5	-378
0'6	-386
0'7	-371
0'8	-336
0'9	-207
1'0	0

TABLA 4.6

APLICACION DEL METODO DE JOB AL SISTEMA $V^{3+}/L-H$ EN DISOLUCION ACUOSA $[V^{3+}] + [L-H] = 10^{-4} M$

$\frac{[L-H]}{[L-H] + [V^{3+}]}$	A x 1000		
	$\lambda = 314nm$		$\lambda = 288nm$
	t = 30min	t = 119h	
0	0	0	0
0'10	-125	-114	-35
0'20	-214	-202	-70
0'30	-257	-265	-90
0'40	-272	-304	-99
0'50	-261	-323	-97
0'60	-238	-340	-97
0'70	-191	-315	-82
0'80	-147	-286	-72
0'90	- 75	-214	-51
0'95	- 35	-130	-130
1'0	0	0	0

TABLA 4.7

APLICACION DEL METODO DE JOB AL SISTEMA $\text{Cr}^{3+}/\text{L-H}$ EN DISOLUCION ACUOSA $[\text{Cr}^{3+}] + [\text{L-H}] = 10^{-4} \text{ M}$

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Cr}^{3+}]}$	$A \times 1000$
	$\lambda = 308\text{nm}$
0	0
0'1	- 86
0'2	-133
0'3	-161
0'4	-174
0'5	-182
0'6	-161
0'7	-144
0'8	-112
0'9	- 61
1'0	0

TABLA 4.8

APLICACION DEL METODO DE JOB AL SISTEMA $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$ EN DISOLUCION ACUOSA $[\text{Fe}^{2+}] + [\text{L-H}] = 10^{-3}\text{M}$

$[\text{L-H}]$	$A \times 1000$		
	$[\text{L-H}] + [\text{Fe}^{2+}]$	$\lambda = 504\text{nm}$	$\lambda = 604\text{nm}$
0		0	0
0'10		11	31
0'20		22	70
0'30		32	106
0'40		39	137
0'50		47	170
0'60		50	182
0'70		51	190
0'80		45	176
0'90		34	129
0'97		11	53
1'00		0	0

TABLA 4.9

APLICACION DEL METODO DE JOB AL SISTEMA $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ EN DISOLUCION ACUOSA $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{L-H}] = 10^{-4} \text{ M}$

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Fe}^{3+}]}$	$A \times 1000$		
	$\lambda = 315\text{nm}$		
	$t = 3\text{h}$	$t = 70\text{h}$	$t = 600\text{ h}$
0	0	0	0
0'1	- 97	-148	-140
0'2	-151	-231	-228
0'3	-201	-297	-304
0'4	-2,18	-327	-365
0'5	-229	-355	-444
0'6	-220	-349	-446
0'7	-202	-327	-443
0'8	-160	-252	-353
0'9	- 66	-160	-218
1'0	0	0	0

TABLA 4.10

APLICACION DEL METODO DE JOB AL SISTEMA $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$ EN DISOLUCION ACUOSA $[\text{Co}^{2+}] + [\text{L-H}] = 10^{-3} \text{ M}$

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Co}^{2+}]}$	A x 1000			
	$\lambda = 370\text{nm}$			
	t = 48h	t = 144h	t = 300 h	t = 500 h
0	0	0	0	0
0'10	20	32	47	58
0'20	38	70	114	156
0'30	52	98	171	230
0'40	79	156	255	343
0'50	92	185	296	394
0'60	106	215	345	473
0'70	114	223	347	467
0'80	107	207	322	436
0'90	80	152	247	348
0'95	55	110	135	0
0'98	-	-	73	-
1'00	0	0	0	-

TABLA 4.11

APLICACION DEL METODO DE JOB AL SISTEMA $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$ EN DISOLUCION ACUOSA $[\text{Ni}^{2+}] + [\text{L-H}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$

$[\text{L-H}]$	$A \times 1000$			
	$[\text{L-H}] + [\text{Ni}^{2+}]$	$\lambda = 340\text{nm}$	$\lambda = 350\text{nm}$	$\lambda = 370\text{nm}$
0		0	0	0
0'10		281	117	31
0'20		502	200	50
0'30		644	256	65
0'40		734	291	71
0'50		777	313	81
0'60		800	317	80
0'70		762	311	81
0'80		649	276	70
0'90		445	200	53
0'95		280	119	29
0'98		185	69	9
1'00		0	0	0

TABLA 4.12

APLICACION DEL METODO DE JOB AL SISTEMA $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$ EN DISOLUCION ACUOSA $[\text{Cu}^{2+}] + [\text{L-H}] = 10^{-4}\text{M}$

$[\text{L-H}]$	$A \times 1000$			
	$\lambda = 410\text{nm}$	$\lambda = 325\text{nm}$	$\lambda = 289\text{nm}$	$\lambda = 281\text{nm}$
0	0	0	0	0
0'10	9	25	9	29
0'20	19	61	19	51
0'30	28	101	33	70
0'40	33	125	42	81
0'50	36	151	48	84
0'60	34	143	49	85
0'70	29	119	43	72
0'80	21	87	34	61
0'90	11	41	18	36
0'95	8	28	4	16
1'00	0	0	0	0

TABLA 4.13

APLICACION DEL METODO DE JOB AL SISTEMA $\text{Ga}^{3+}/\text{L-H}$ EN DISOLUCION ACUOSA $[\text{Ga}^{3+}] + [\text{L-H}] = 10^{-4}\text{M}$

$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{L-H}] + [\text{Ga}^{3+}]}$	A x 1000	
	$\lambda = 314\text{nm}$	$\lambda = 253\text{nm}$
0	0	0
0'10	- 91	123
0'20	-182	180
0'30	-245	236
0'40	-294	269
0'50	-330	297
0'60	-355	324
0'70	-339	323
0'80	-299	272
0'90	-207	193
0'95	- 51	-
0'98	- 40	-
1'00	0	0

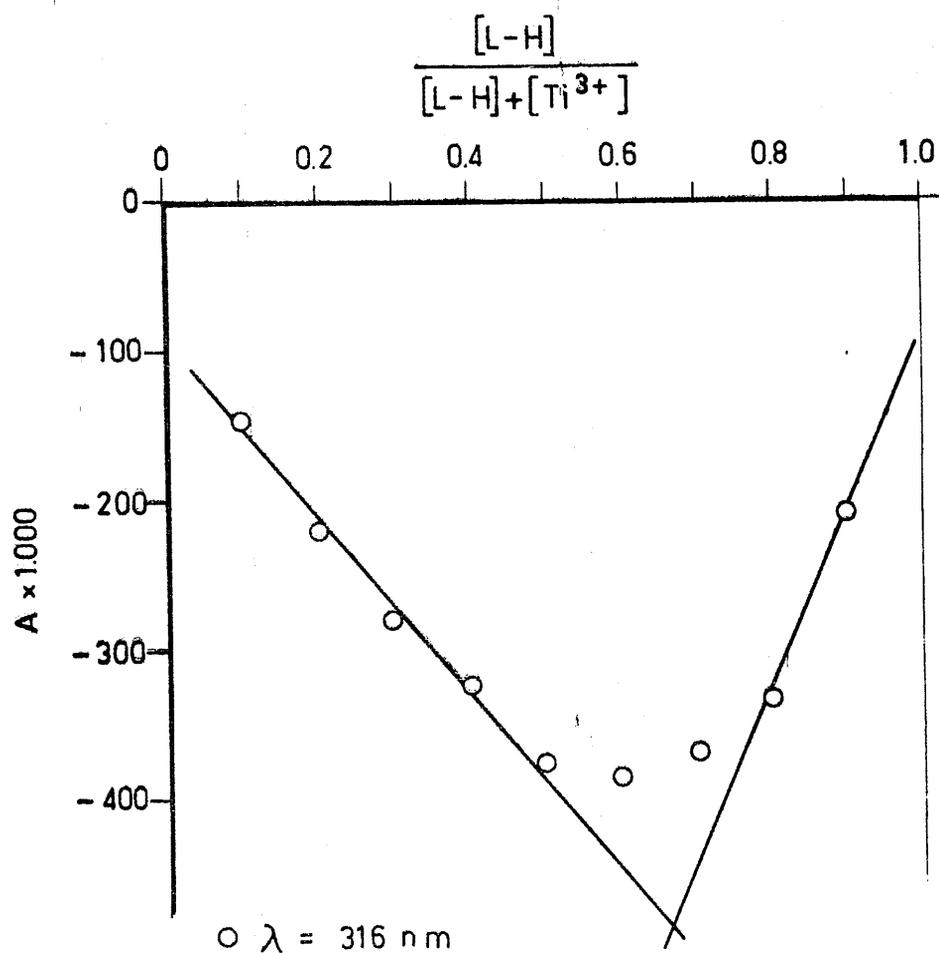


FIGURA 4.36.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Ti^{3+} y el ácido 1,3-dimetil-violúrico, en disolución acuosa ($[L-H] + [Ti^{3+}] = 10^{-4} M$).

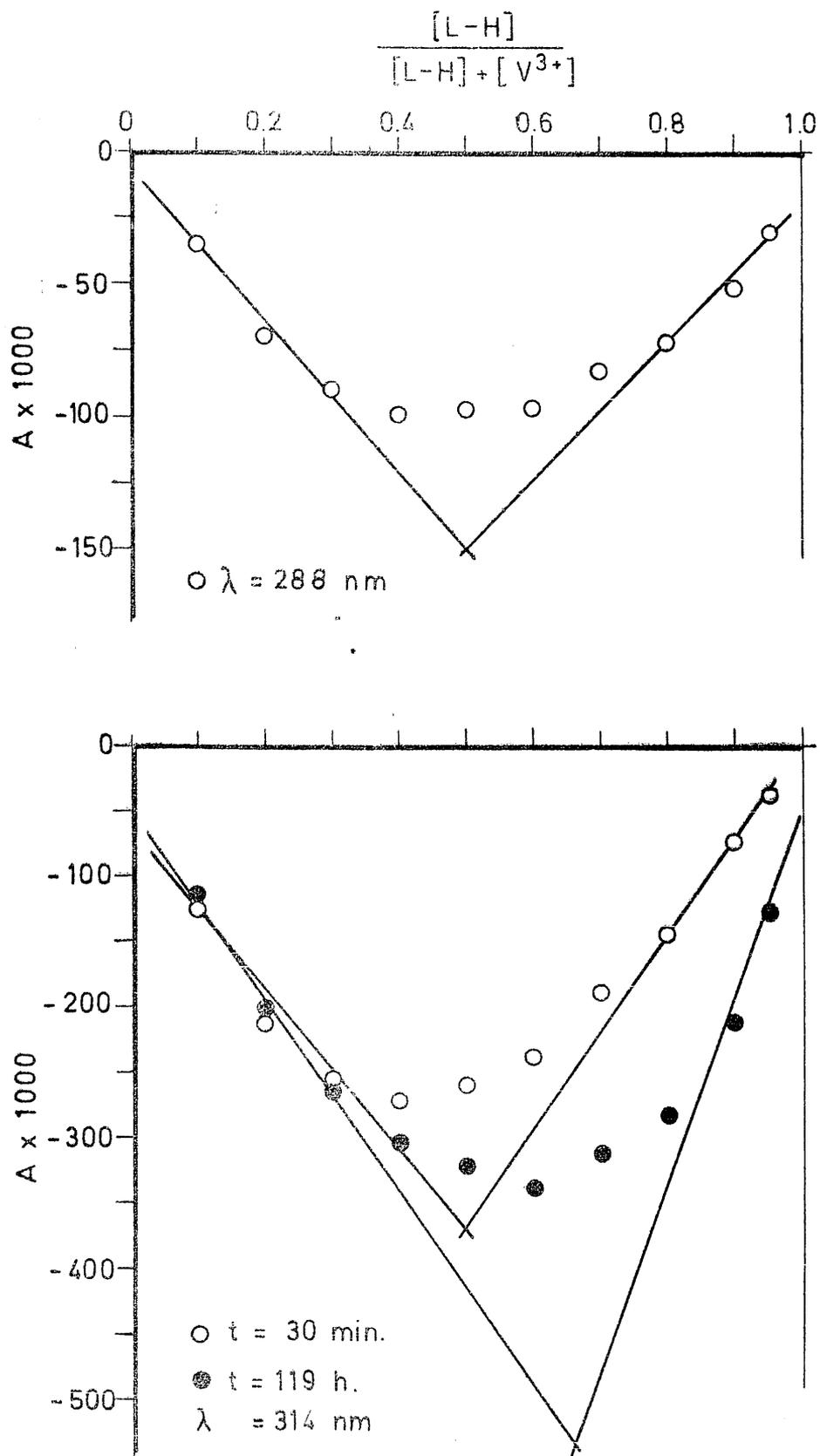


FIGURA 4.37. - Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión V^{3+} y el ácido 1,3-dimetil-violúrico, en disolución acuosa ($[L-H] + [V^{3+}] = 10^{-4} M$).

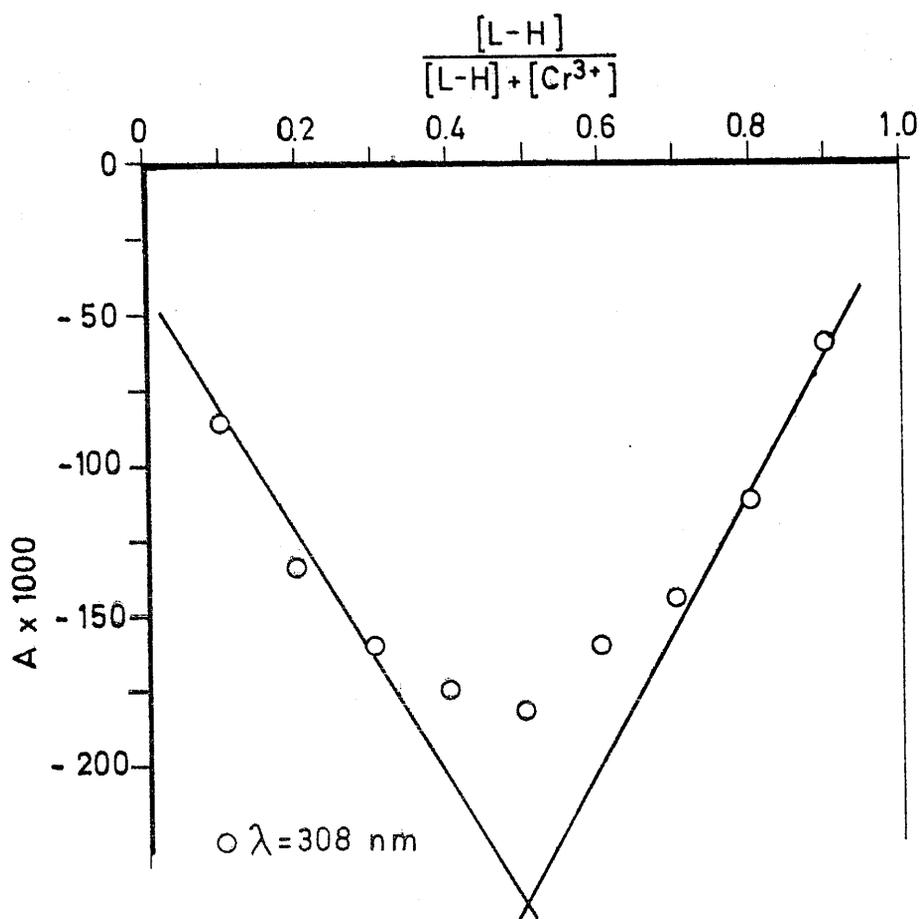


FIGURA 4.38.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Cr^{3+} y el ácido 1,3-dimetil-violúrico, en disolución acuosa ($[L-H] + [Cr^{3+}] = 10^{-4} M$).

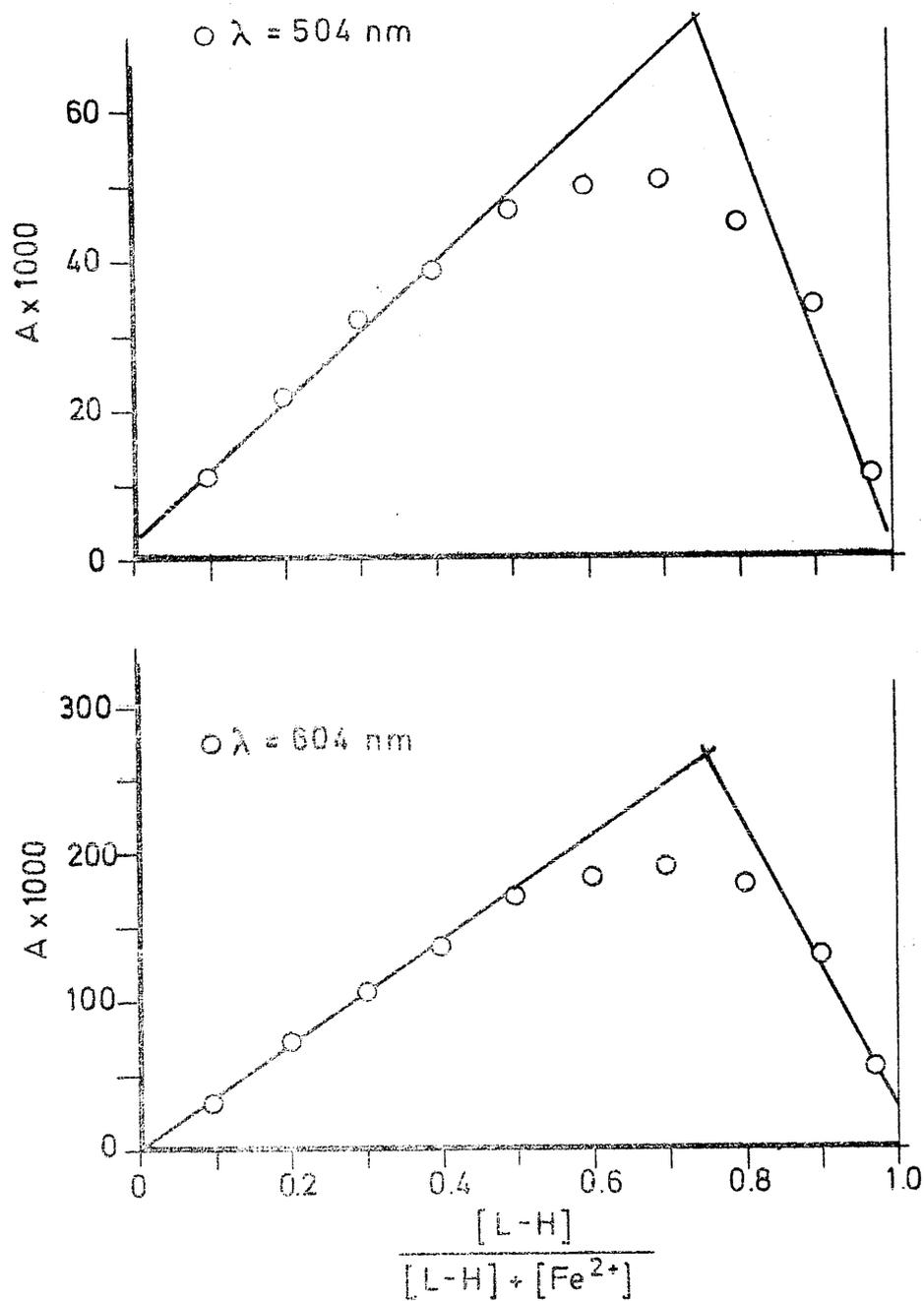


FIGURA 4.39.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Fe^{2+} y el ácido 1,3-dimetil-violúrico, en disolución acuosa ($[L-H] + [Fe^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$).

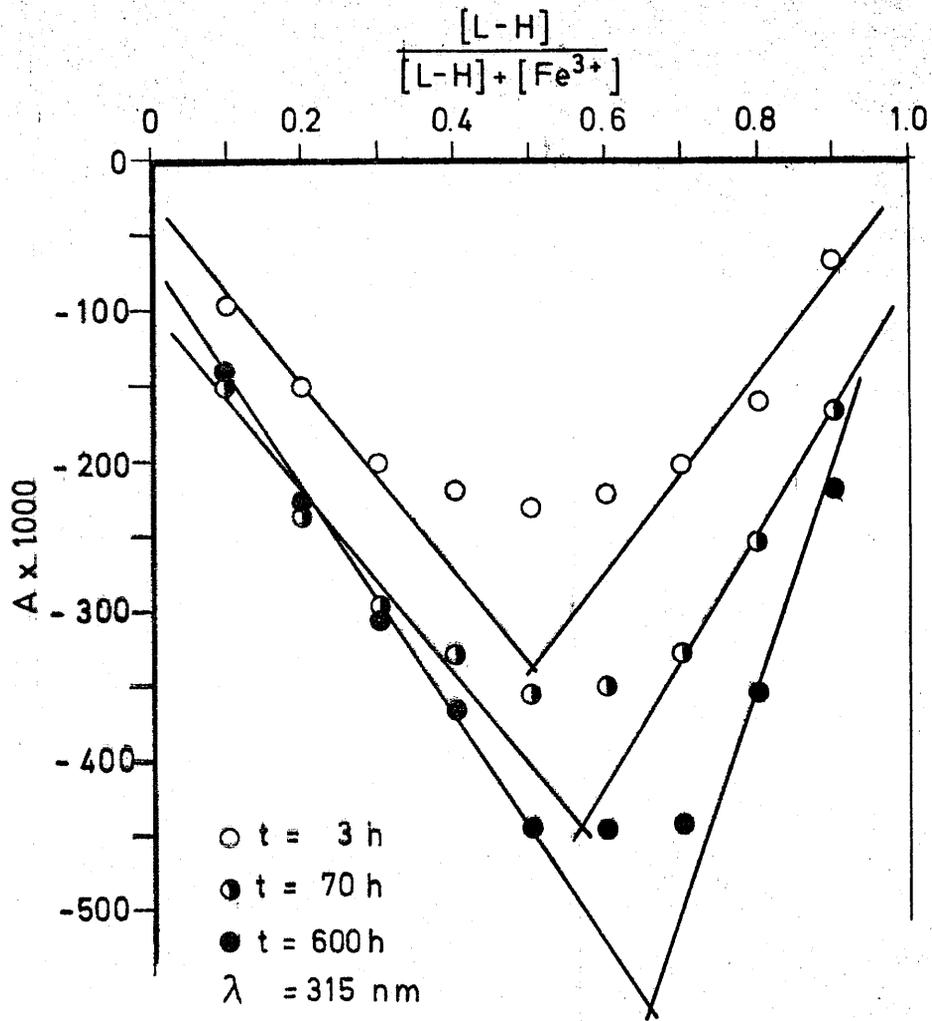


FIGURA 4.40.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Fe^{3+} y el ácido 1,3-dimetil-violúrico, en disolución acuosa ($[L-H] + [Fe^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$).

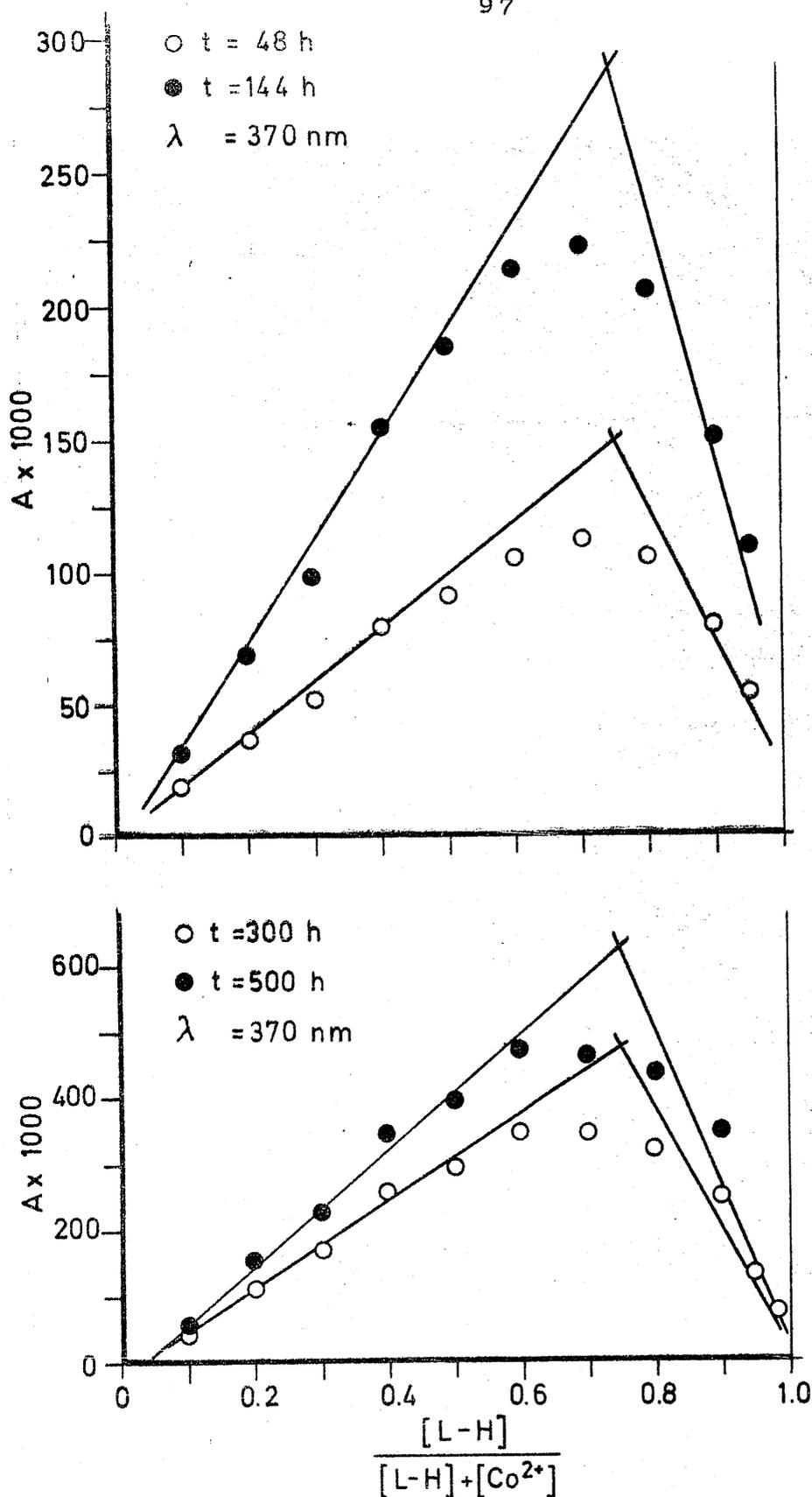


FIGURA 4.41.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Co^{2+} y el ácido 1,3-dimetil-violúrico, en disolución acuosa ($[L-H] + [Co^{2+}] = 10^{-3} M$).

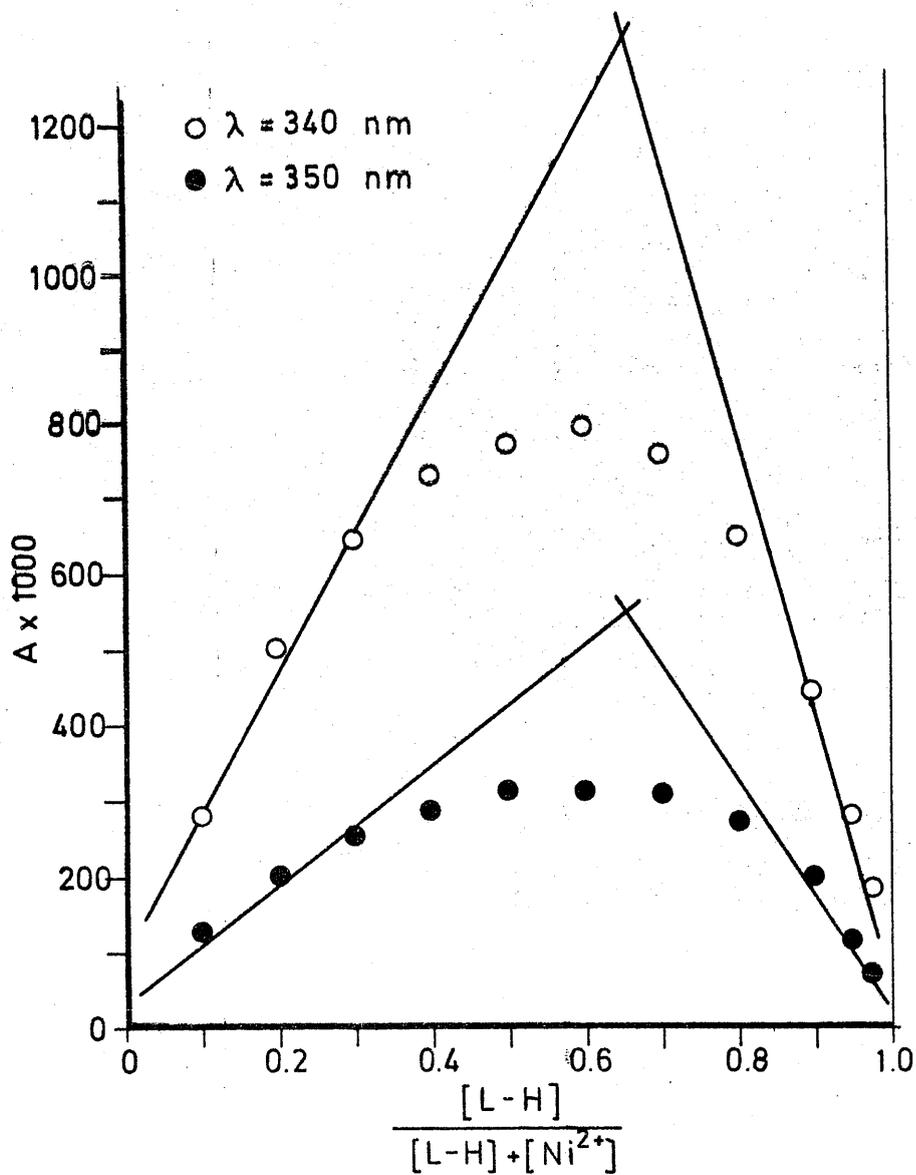
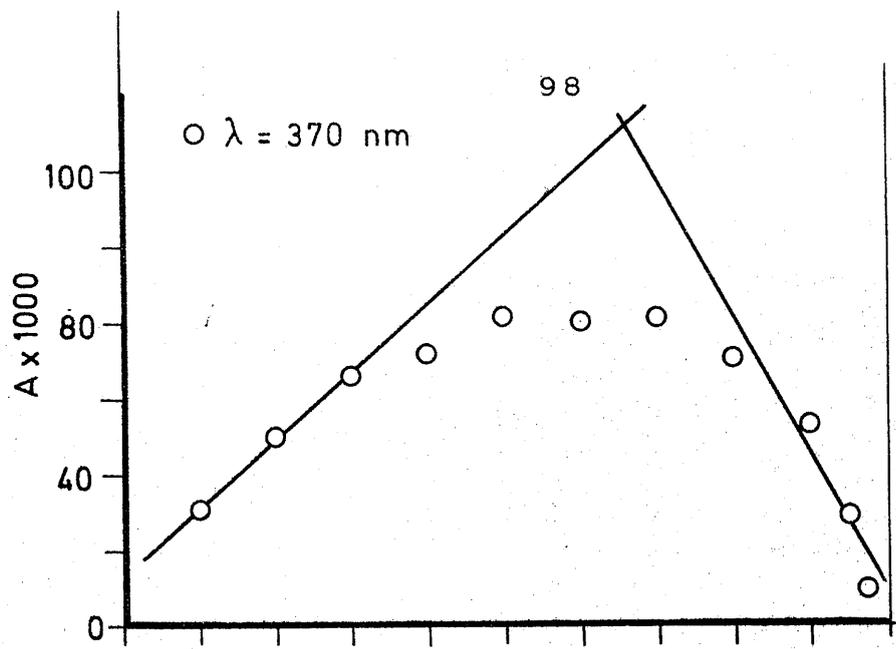


FIGURA 4.42.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Ni^{2+} y el ácido 1,3-dimetil-violúrico, en disolución acuosa ($[L-H] + [Ni^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} M$).

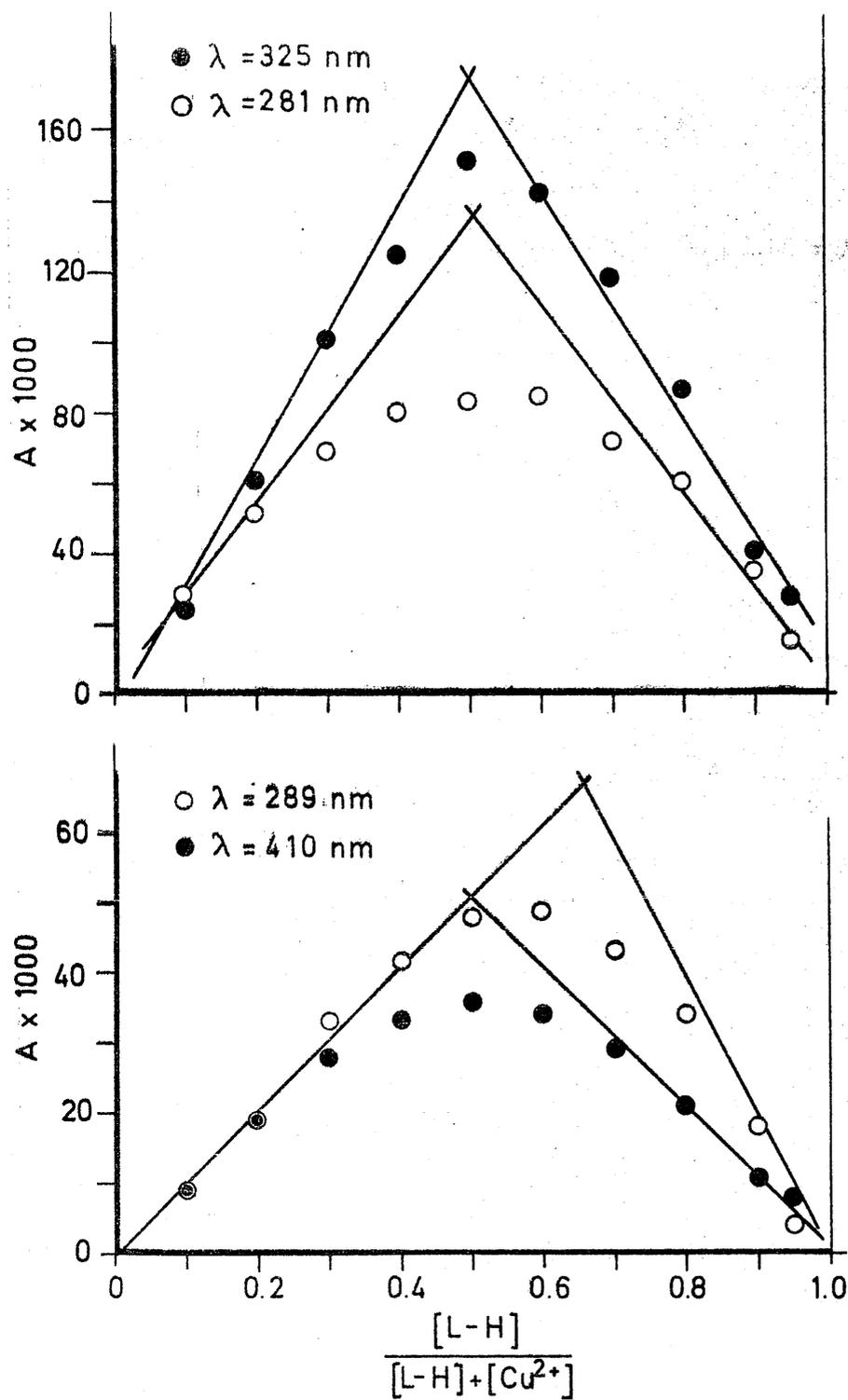


FIGURA 4.43. - Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Cu^{2+} y el ácido 1,3-dimetil-violúrico, en disolución acuosa ($[L-H] + [Cu^{2+}] = 10^{-4} M$).

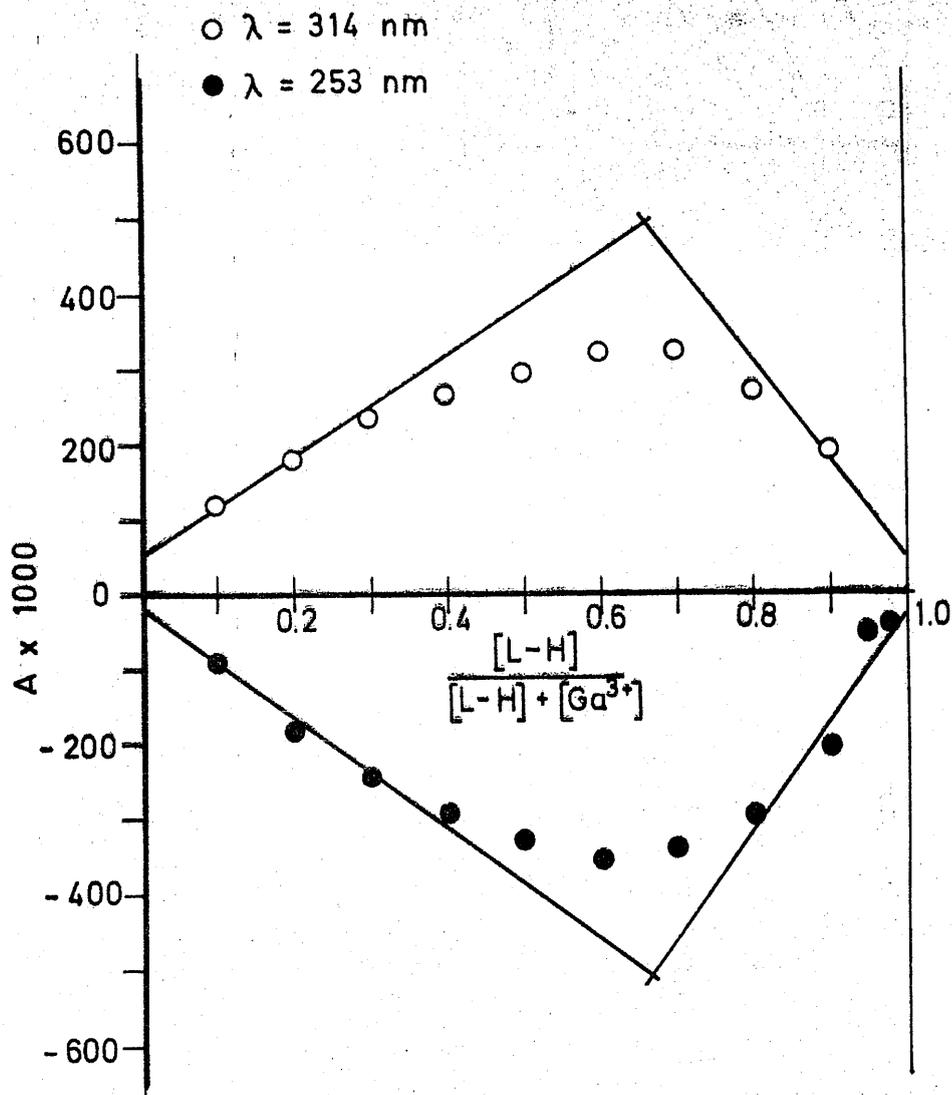


FIGURA 4.44.- Aplicación del método de Job a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Ga^{3+} y el ácido 1,3-dimetil-violúrico, en disolución acuosa ($[L-H] + [Ga^{3+}] = 10^{-4} M$).

TABLA 4.14

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES AL SISTEMA $Ti^{3+}/L-H$ EN
 DISOLUCION ACUOSA. $[L-H] = 10^{-4} M$

$\frac{[Ti^{3+}]}{[L-H]}$	A x 1000.			
	$\lambda = 252nm$	$\lambda = 316nm$	$\lambda = 326nm$	$\lambda = 332nm$
0	0	0	0	0
0'05	120	-151	-100	-68
0'10	163	-269	-188	-116
0'15	271	-349	-233	-150
0'20	304	-383	-268	-171
0'25	337	-423	-282	-177
0'30	360	-442	-304	-197
0'35	390	-461	-312	-208
0'40	412	-469	-326	-215
0'45	456	-490	-339	-224
0'50	438	-490	-343	-221
0'55	416	-500	-348	-225
0'65	453	-508	-362	-233
0'75	466	-518	-372	-239
0'85	-	-529	-379	-241
0'95	466	-522	-376	-242
1'00	471	-526	-374	-234
1'05	465	-534	-375	-235
1'15	461	-538	-376	-245
1'25	461	-539	-379	-242
1'50	380	-541	-386	-247

TABLA 4.15

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES AL SISTEMA $V^{3+}/L-H$ EN
 DISOLUCION ACUOSA ($[L-H] = 10^{-4} M$)

$\frac{[V^{3+}]}{[L-H]}$	A x 1000					
	t = 1 h			t = 72 h		
	$\lambda = 314nm$	$\lambda = 288nm$	$\lambda = 253nm$	$\lambda = 314nm$	$\lambda = 288nm$	$\lambda = 253nm$
0	0	0	0	0	0	0
0'05	-39	-8	40	-108	-23	98
0'10	-76	-16	53	-172	-40	128
0'15	-103	-23	61	-219	-52	147
0'20	-139	-34	82	-253	-62	161
0'25	-157	-38	86	-275	-68	168
0'30	-187	-48	103	-307	-77	182
0'35	-208	-55	102	-324	-82	177
0'40	-216	-58	107	-336	-86	183
0'50	-252	-71	106	-361	-96	182
0'55	-274	-78	120	-376	-102	177
0'60	-290	-83	119	-390	-108	173
0'70	-314	-93	118	-405	-116	162
0'80	-336	-100	122	-424	-122	160
0'90	-355	-109	117	-439	-130	153
1'00	-373	-118	97	-448	-132	140
1'10	-391	-127	56	-460	-141	130
1'20	-402	-128	62	-470	-144	121
1'30	-416	-137	50	-479	-152	106
1'50	-440	-150	18	-498	-163	80

TABLA 4.16

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES AL SISTEMA $\text{Cr}^{3+}/\text{L-H}$ EN
 DISOLUCION ACUOSA ($[\text{L-H}] = 10^{-4}\text{M}$)

$\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000		
	$\lambda = 320\text{nm}$	$\lambda = 308\text{nm}$	$\lambda = 252\text{nm}$
0	0	0	0
0'05	- 31	- 32	28
0'10	- 61	- 64	54
0'15	- 91	- 94	70
0'20	-116	-117	103
0'25	-134	-136	119
0'30	-156	-158	141
0'35	-179	-181	154
0'40	-190	-192	176
0'45	-214	-217	179
0'50	-223	-224	199
0'55	-243	-243	214
0'60	-255	-254	221
0'70	-276	-277	245
0'80	-295	-297	258
0'90	-315	-317	264
1'00	-325	-325	289
1'10	-340	-341	302
1'20	-353	-354	308
1'30	-363	-363	308
1'50	-380	-381	320

TABLA 4.17

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES AL SISTEMA $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$ EN
 DISOLUCION ACUOSA. $[\text{L-H}] = 10^{-3}\text{M}$

$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000
	$\lambda = 604\text{nm}$
0	0
0'05	91
0'10	159
0'15	209
0'20	239
0'25	279
0'30	297
0'35	321
0'40	365
0'45	346
0'50	387
0'55	381
0'60	401
0'70	428
0'80	445
0'90	459
1'00	471
1'10	484
1'20	508
1'30	526
1'50	543

TABLA 4.18

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES AL SISTEMA $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ EN
 DISOLUCION ACUOSA, $[\text{L-H}] = 10^{-4}\text{M}$

$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000		
	$\lambda = 334\text{nm}$	$\lambda = 315\text{nm}$	$\lambda = 295\text{nm}$
0	0	0	0
0'05	- 39	-133	- 73
0'10	- 79	-227	-124
0'15	- 96	-293	-160
0'20	-129	-385	-204
0'25	-140	-417	-220
0'30	-167	-492	-255
0'35	-175	-521	-268
0'40	-180	-533	-274
0'45	-192	-571	-292
0'50	-197	-584	-298
0'60	-212	-612	-323
0'70	-212	-636	-323
0'80	-213	-644	-328
0'90	-218	-658	-338
1'00	-216	-662	-337
1'10	-216	-670	-340
1'20	-217	-671	-342
1'30	-233	-689	-352
1'50	-238	-701	-360

TABLA 4.19

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES AL SISTEMA $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$ EN
 DISOLUCIÓN ACUOSA. $[\text{L-H}] = 10^{-3}\text{M}$

$\frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000	
	$\lambda = 390\text{nm}$	$\lambda = 370\text{nm}$
0	0	0
0'05	62	82
0'10	94	129
0'15	133	185
0'20	153	214
0'25	182	254
0'30	231	325
0'35	221	311
0'40	228	323
0'45	236	333
0'50	255	360
0'55	282	400
0'60	311	441
0'70	302	428
0'80	321	454
0'90	337	478
1'00	350	497
1'10	368	524
1'20	377	536
1'30	400	565
1'50	420	595

TABLA 4.20

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES AL SISTEMA $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$ EN
 DISOLUCION ACUOSA. $[\text{L-H}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$

$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000			
	$\lambda = 390\text{nm}$	$\lambda = 370\text{nm}$	$\lambda = 350\text{nm}$	$\lambda = 340\text{nm}$
0	0	0	0	0
0'05	15	31	121	265
0'10	27	53	203	446
0'15	35	72	278	644
0'20	40	84	316	752
0'25	45	93	359	847
0'30	50	102	400	943
0'35	53	108	422	1036
0'40	57	115	446	1096
0'45	60	119	467	1157
0'50	62	126	488	1232
0'55	64	132	518	1296
0'60	67	137	542	1366
0'70	72	144	572	1443
0'80	77	152	606	1523
0'90	80	158	630	1558
1'00	84	165	663	1633
1'10	87	173	689	1687
1'20	90	176	708	1748
1'30	92	179	723	1813
1'50	98	190	747	1888

TABLA 4.21

APLICACION DEL METODO DE YOE-JONES AL SISTEMA Cu^{2+}/L EN
DISOLUCION ACUOSA

$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$	$[\text{L-H}] = 10^{-4} \text{ M}$			$[\text{L-H}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	
	A x 1000			A x 1000	
	$\lambda = 325 \text{ nm}$	$\lambda = 281 \text{ nm}$	$\lambda = 253 \text{ nm}$	$\lambda = 410 \text{ nm}$	$\lambda = 370 \text{ nm}$
0	0	0	0	0	0
0'05	20	12	- 15	51	37
0'10	33	25	- 13	90	63
0'15	56	39	- 14	127	88
0'20	64	49	- 25	159	109
0'25	98	64	- 30	189	130
0'30	102	73	- 34	213	145
0'35	120	77	- 54	239	162
0'40	151	93	- 57	259	175
0'45	153	95	- 70	279	187
0'50	178	111	- 68	298	199
0'55	197	115	- 86	314	209
0'60	212	121	- 95	328	217
0'70	238	133	-112	357	235
0'80	270	144	-135	379	250
0'90	298	151	-154	397	261
1'00	320	159	-165	423	277
1'10	343	168	-180	440	289
1'20	351	172	-197	451	295
1'30	378	179	-207	466	305
1'50	406	189	-225	484	316

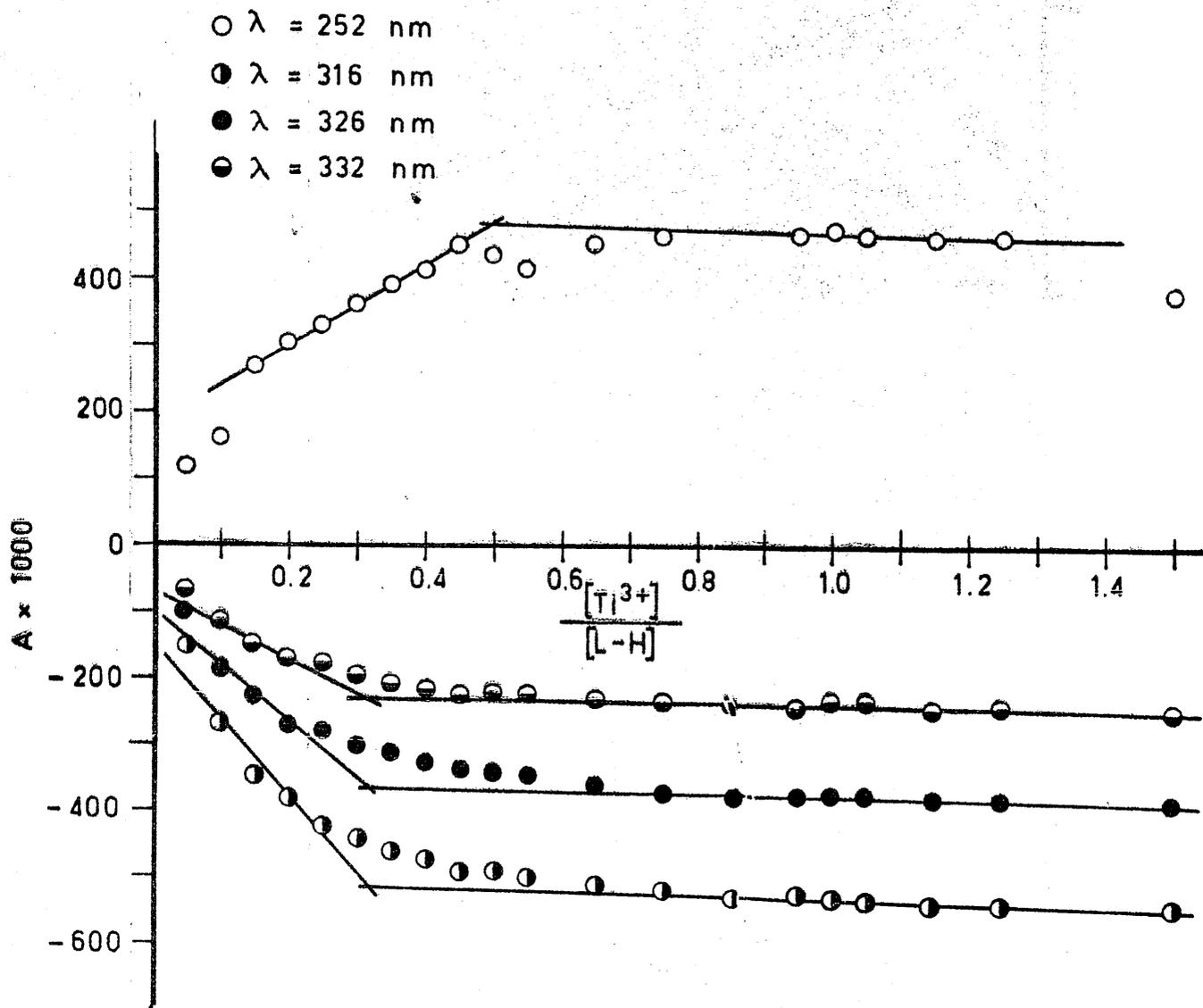


FIGURA 4.45.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema acuoso $Ti^{3+}/L-H$. $[L-H] = 10^{-4} M$.

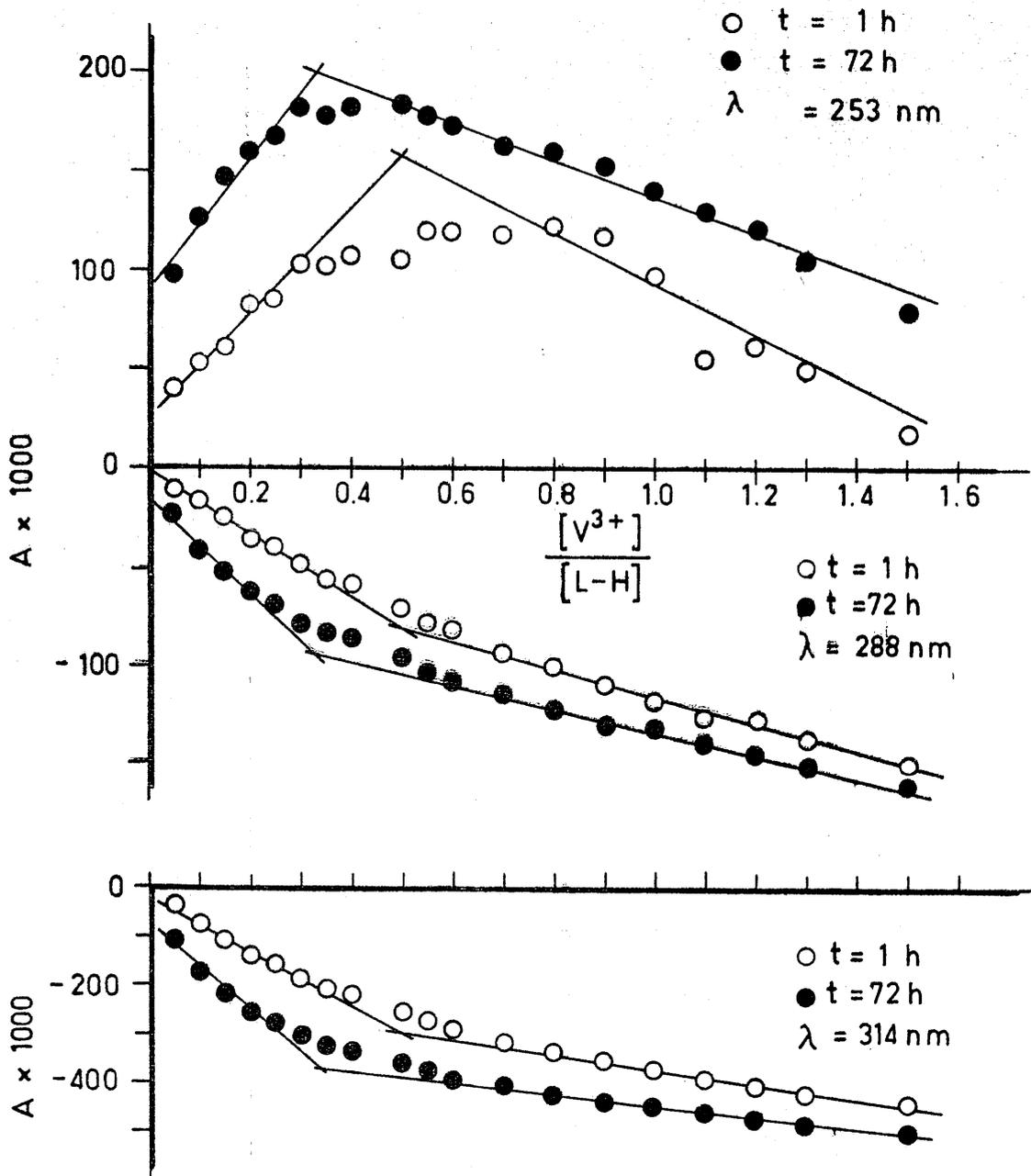


FIGURA 4.46.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema acuoso $V^{3+}/L-H$. $[L-H] = 10^{-4}$ M.

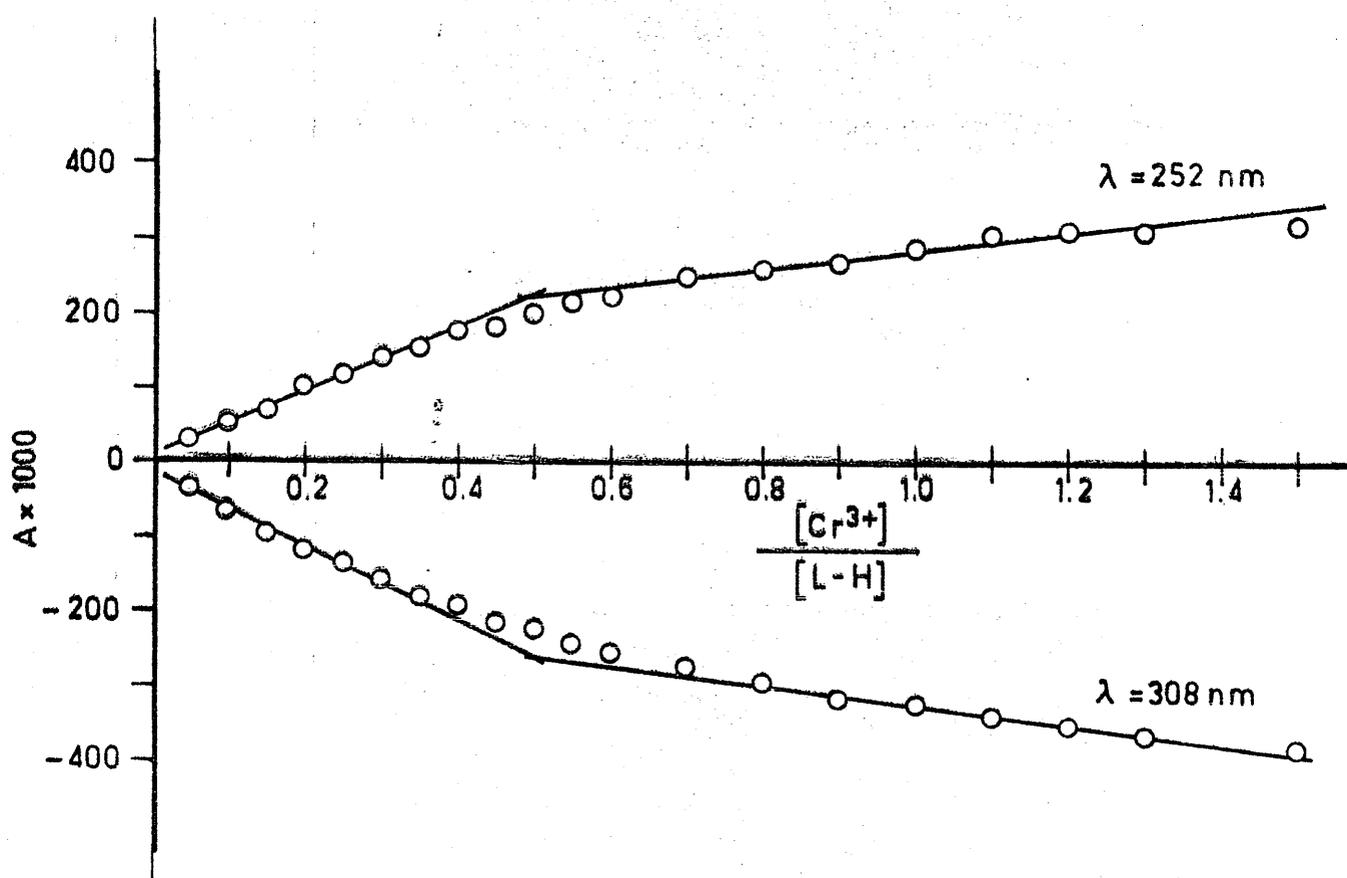


FIGURA 4.47.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema acuoso $Cr^{3+}/L-H$. $[L-H] = 10^{-4} M$.

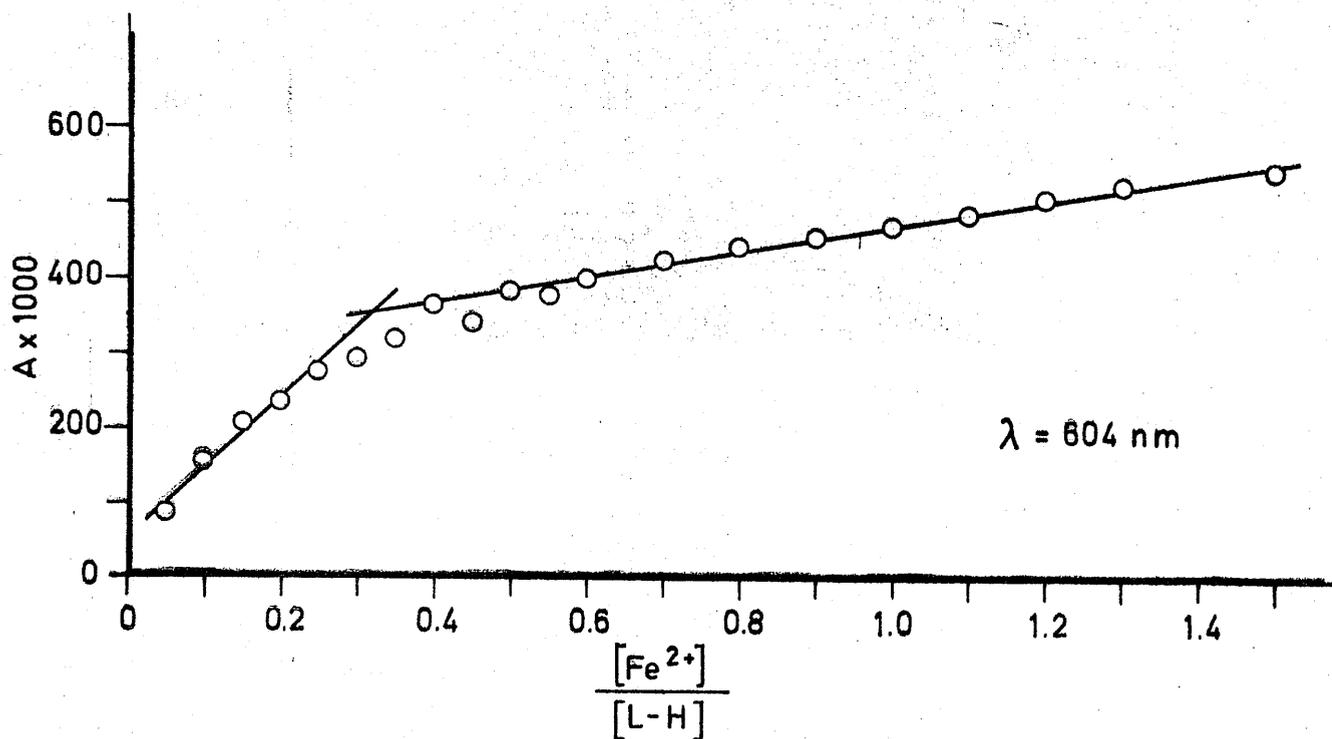


FIGURA 4.48.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema acuoso $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$. $[\text{L-H}] = 10^{-3} \text{ M}$.

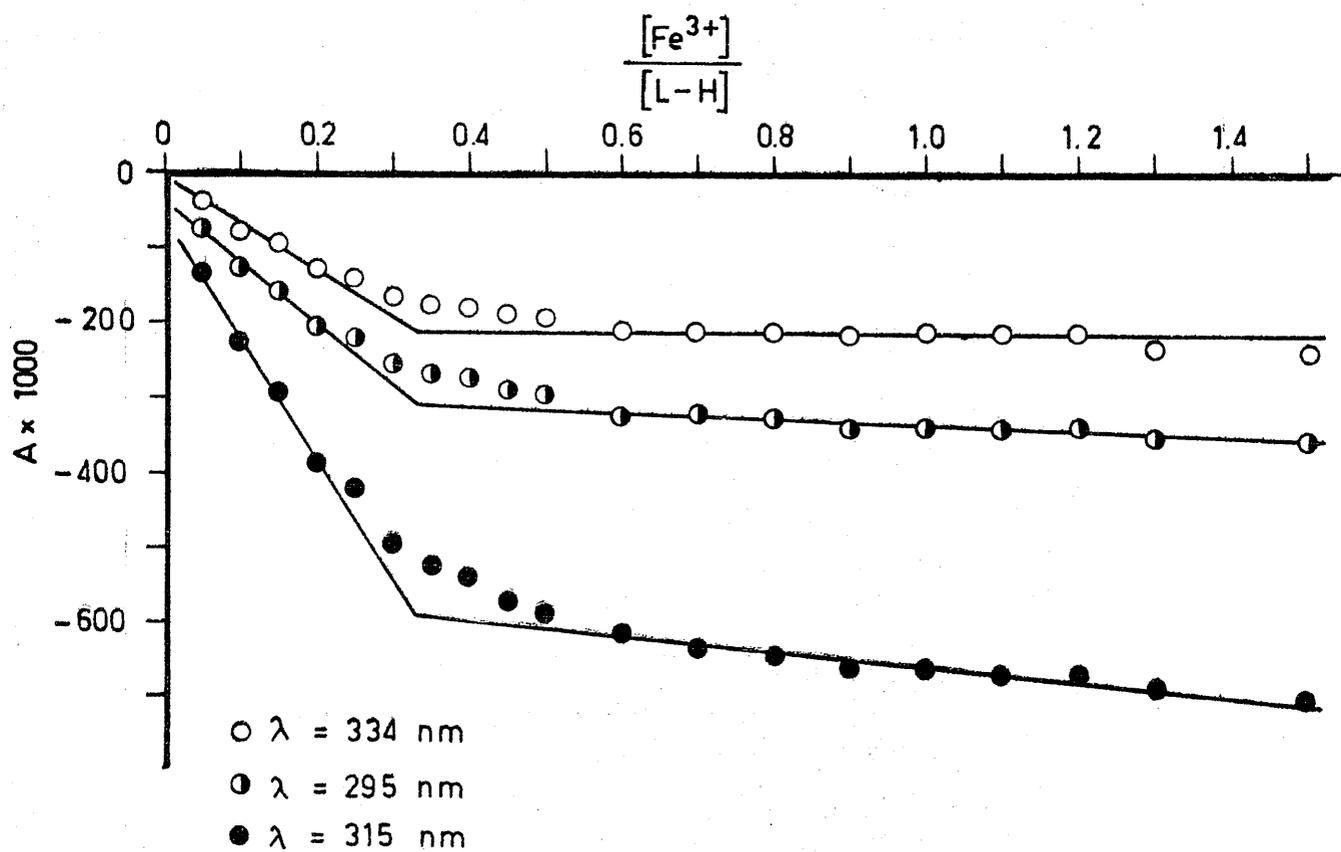


FIGURA 4.49.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema acuoso $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$. $[\text{L-H}] = 10^{-4} \text{ M}$.

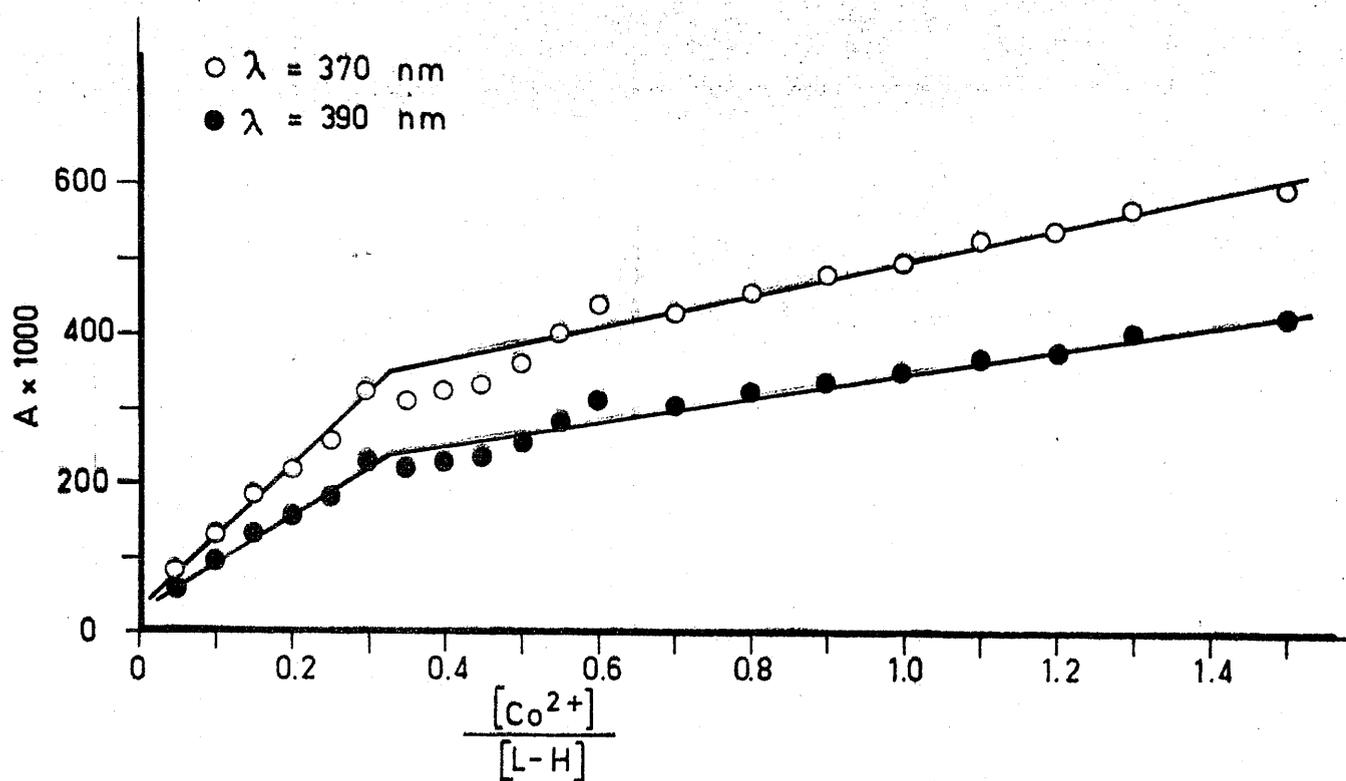


FIGURA 4.50.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema acuoso $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$. $[\text{L-H}] = 10^{-3} \text{ M}$.

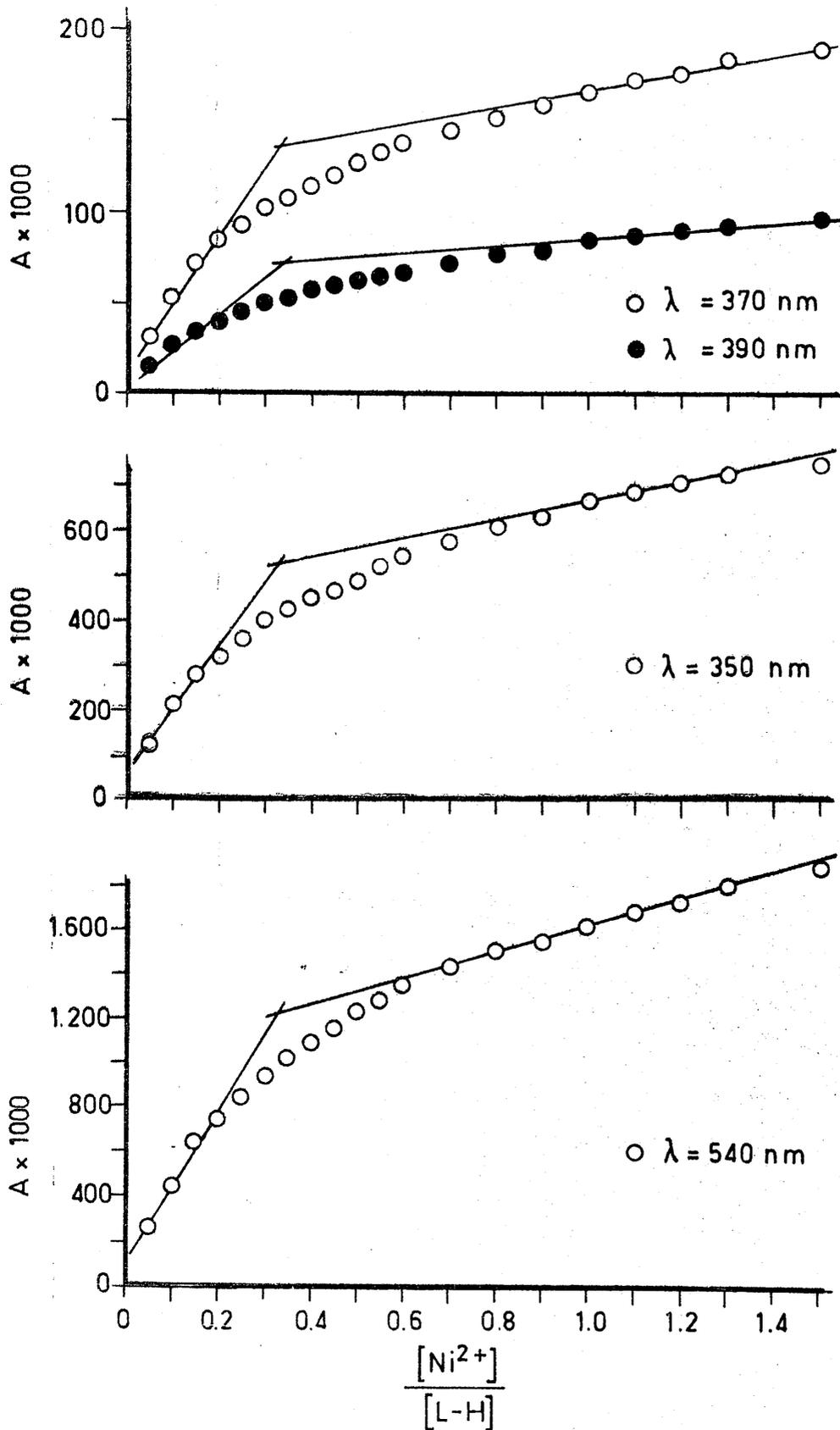


FIGURA 4.51.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema acuoso $Ni^{2+}/L-H$. $[L-H] = 2 \cdot 10^{-3} M$.

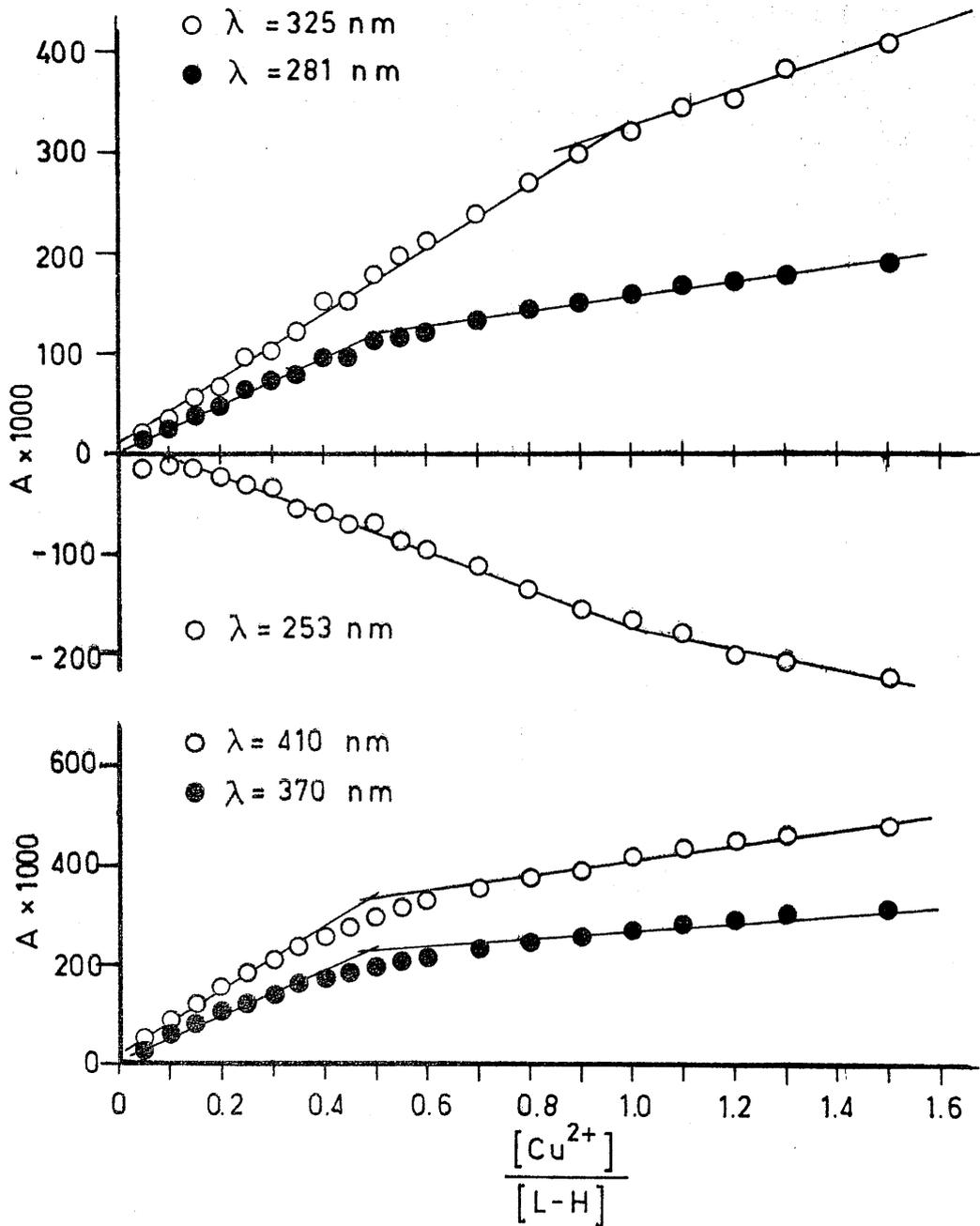


FIGURA 4.52.- Aplicación del método de Yoe-Jones a la determinación de la estequiometría de los complejos formados en el sistema acuoso $Cu^{2+}/L-H$.

TABLA 4.22

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANING AL SISTEMA $Ti^{3+}/L-H$
EN DISOLUCION ACUOSA

$[L-H] = 10^{-4} M$			$[Ti^{3+}] = 10^{-4} M$		
$\frac{[Ti^{3+}]}{[L-H]}$	A × 1000		$\frac{[L-H]}{[Ti^{3+}]}$	A × 1000	
	$\lambda = 265$	$\lambda = 252$		$\lambda = 265$	$\lambda = 252$
0'00	0	0	0'00	0	0
0'05	205	265	0'05	45	63
0'10	301	396	0'10	101	134
0'15	376	492	0'15	150	195
0'20	448	573	0'20	204	264
0'25	511	642	0'25	252	324
0'30	544	685	0'30	306	395
0'35	582	738	0'35	355	456
0'40	626	789	0'40	414	524
0'50	663	836	0'50	507	644
0'60	753	930	0'60	613	784
0'70	805	1005	0'70	720	908

TABLA 4.23

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING AL SISTEMA $V^{3+}/L-H$
EN DISOLUCION ACUOSA

$[L-H] = 10^{-4} M$			$[V^{3+}] = 10^{-4} M$		
$\frac{[V^{3+}]}{[L-H]}$	A x 1000		$\frac{[L-H]}{[V^{3+}]}$	A x 1000	
	t = 1h	t = 96h		t = 1h	t = 96h
	$\lambda = 314$	$\lambda = 314$		$\lambda = 314$	$\lambda = 314$
0'00	0	0	0'00	0	0
0'05	-36	-142	0'05	2	3
0'10	-56	-167	0'10	2	5
0'15	-81	-228	0'15	2	4
0'20	-117	-268	0'20	22	19
0'25	-134	-290	0'25	44	33
0'30	-160	-318	0'30	64	47
0'35	-173	-341	0'35	81	63
0'40	-183	-342	0'40	101	79
0'50	-211	-376	0'50	154	120
0'60	-260	-406	0'60	181	145
0'70	-282	-425	0'70	219	184

TABLA 4.24

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING AL SISTEMA $\text{Cr}^{3+}/\text{L-H}$
EN DISOLUCION ACUOSA

$[\text{L-H}] = 10^{-4} \text{ M}$			$[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$		
$\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{L-H}]}$	A · x 1000		$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{Cr}^{3+}]}$	A x 1000	
	$\lambda = 308$	$\lambda = 252$		$\lambda = 308$	$\lambda = 252$
0'00	0	0	0'00	0	0
0'05	- 41	22	0'05	22	68
0'10	- 60	52	0'10	42	132
0'15	- 79	74	0'15	62	195
0'20	- 98	84	0'20	84	258
0'25	-123	111	0'25	99	319
0'30	-135	126	0'30	122	390
0'35	-156	142	0'35	140	448
0'40	-170	156	0'40	162	506
0'50	-198	173	0'50	202	650
0'60	-219	189	0'60	242	756
0'70	-234	211	0'70	272	895

TABLA 4.25

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING AL SISTEMA $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$
EN DISOLUCION ACUOSA

$[\text{L-H}] = 10^{-3} \text{ M}$		$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$	
$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$	$A \times 1000$ $\lambda = 604$	$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$A \times 1000$ $\lambda = 604$
0	0	0	0
0'05	102	0'05	20
0'10	168	0'10	40
0'15	209	0'15	62
0'20	241	0'20	82
0'25	274	0'25	109
0'30	303	0'30	141
0'35	328	0'35	157
0'40	345	0'40	180
0'50	382	0'50	242
0'60	406	0'60	283
0'70	432	0'70	338

TABLA 4.26

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING AL SISTEMA $Fe^{3+}/L-H$
EN DISOLUCION ACUOSA

$[L-H] = 10^{-4} M$				$[Fe^{3+}] = 10^{-4} M$			
$\frac{[Fe^{3+}]}{[L-H]}$	A x 1000			$\frac{[L-H]}{[Fe^{3+}]}$	A x 1000		
	t = 1 h	t = 53 h			t = 1 h	t = 53 h	
	$\lambda = 315$	$\lambda = 315$	$\lambda = 360$		$\lambda = 315$	$\lambda = 315$	$\lambda = 360$
0'00	0	0	0	0'00	0	0	0
0'05	-64	-88	5	0'05	18	-4	-3
0'10	-128	-155	18	0'10	28	-4	-3
0'15	-161	-191	29	0'15	40	11	5
0'20	-194	-232	40	0'20	48	16	6
0'25	-236	-277	52	0'25	70	26	8
0'30	-241	-280	63	0'30	78	62	23
0'35	-249	-296	74	0'35	88	64	26
0'40	-257	-305	84	0'40	103	70	28
0'50	-270	-329	105	0'50	128	91	33
0'60	-265	-316	124	0'60	148	114	39
0'70	-254	-301	148	0'70	162	135	49

TABLA 4.27

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING AL SISTEMA $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$
EN DISOLUCION ACUOSA

$[\text{L-H}] = 10^{-3} \text{ M}$				$[\text{Co}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$			
$\frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000			$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{Co}^{2+}]}$	A x 1000		
	$\lambda = 370 \text{ nm}$				$\lambda = 370 \text{ nm}$		
	t = 7h	t = 144h	t = 240h		t = 7h	t = 144h	t = 240h
0'00	0	0	0	0'00	0	0	0
0'05	26	80	118	0'05	24	22	24
0'10	36	118	173	0'10	29	35	40
0'15	45	156	228	0'15	39	53	64
0'20	53	193	282	0'20	50	88	114
0'25	62	223	321	0'25	57	99	133
0'30	74	254	371	0'30	72	127	170
0'35	75	278	408	0'35	70	153	218
0'40	78	307	451	0'40	79	186	258
0'50	84	340	498	0'50	95	246	346
0'60	91	372	547	0'60	109	317	450
0'70	97	399	586	0'70	133	380	538

TABLA 4.28

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING AL SISTEMA $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$
EN DISOLUCION ACUOSA

$[\text{L-H}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$					$[\text{Ni}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$				
$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000				$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$	A x 1000			
	$\lambda=390$	$\lambda=370$	$\lambda=360$	$\lambda=350$		$\lambda=390$	$\lambda=370$	$\lambda=360$	$\lambda=350$
0'00	0	0	0	0	0'00	0	0	0	0
0'05	17	34	63	130	0'05	20	27	43	94
0'10	28	59	108	214	0'10	26	45	79	173
0'15	37	72	132	271	0'15	32	61	109	243
0'20	43	88	157	325	0'20	36	75	136	299
0'25	47	95	167	360	0'25	43	90	165	357
0'30	51	104	186	408	0'30	47	103	190	418
0'35	54	110	197	427	0'35	51	116	211	468
0'40	58	120	213	454	0'40	55	128	236	522
0'50	64	130	233	506	0'50	64	153	287	620
0'60	69	140	249	539	0'60	71	175	329	711
0'70	73	148	260	581	0'70	79	196	374	802

TABLA 4.29

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING AL SISTEMA $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$
EN DISOLUCION ACUOSA

$[\text{L-H}] = 10^{-4} \text{ M}$					$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$				
$[\text{Cu}^{2+}]$	A x 1000				$[\text{L-H}]$	A x 1000			
$[\text{L-H}]$	$\lambda=325$	$\lambda=313$	$\lambda=289$	$\lambda=281$	$[\text{Cu}^{2+}]$	$\lambda=325$	$\lambda=313$	$\lambda=289$	$\lambda=281$
0'00	0	0	0	0	0'00	0	0	0	0
0'05	28	11	6	18	0'05	65	70	38	39
0'10	42	17	12	31	0'10	123	134	70	70
0'15	62	27	14	34	0'15	183	198	103	104
0'20	79	37	22	51	0'20	245	266	139	140
0'25	97	42	23	56	0'25	294	320	168	170
0'30	123	63	36	74	0'30	347	378	200	201
0'35	148	78	40	84	0'35	398	432	229	230
0'40	171	97	48	93	0'40	442	480	258	260
0'50	204	123	59	110	0'50	527	575	313	315
0'60	248	159	70	124	0'60	609	664	367	370
0'70	281	186	82	139	0'70	665	736	416	420

TABLA 4.30

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING AL SISTEMA $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$
EN DISOLUCION ACUOSA

$[\text{L-H}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$			$[\text{Cu}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$		
$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000		$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$	A x 1000	
	$\lambda = 410$	$\lambda = 370$		$\lambda = 410$	$\lambda = 370$
0	0	0	0	0	0
0'05	45	33	0'05	32	22
0'10	84	59	0'10	63	43
0'15	120	83	0'15	91	62
0'20	151	104	0'20	121	83
0'25	178	122	0'25	147	102
0'30	206	140	0'30	173	119
0'35	231	156	0'35	196	135
0'40	252	169	0'40	219	152
0'50	289	193	0'50	258	180
0'60	323	214	0'60	298	207
0'70	354	234	0'70	331	232

TABLA 4.31

APLICACION DEL METODO DE HARVEY-MANNING AL SISTEMA $\text{Ga}^{3+}/\text{L-H}$
EN DISOLUCION ACUOSA

$[\text{L-H}] = 10^{-4} \text{ M}$			$[\text{Ga}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$		
$\frac{[\text{Ga}^{3+}]}{[\text{L-H}]}$	A x 1000		$\frac{[\text{L-H}]}{[\text{Ga}^{3+}]}$	A x 1000	
	$\lambda = 270$	$\lambda = 253$		$\lambda = 270$	$\lambda = 253$
0'00	0	0	0'00	0	0
0'05	77	147	0'05	40	66
0'10	115	227	0'10	79	128
0'15	135	280	0'15	120	190
0'20	171	343	0'20	156	256
0'25	192	383	0'25	198	323
0'30	215	422	0'30	239	392
0'35	225	443	0'35	275	449
0'40	238	465	0'40	315	515
0'50	252	491	0'50	392	643
0'60	260	504	0'60	472	772
0'70	260	513	0'70	547	898

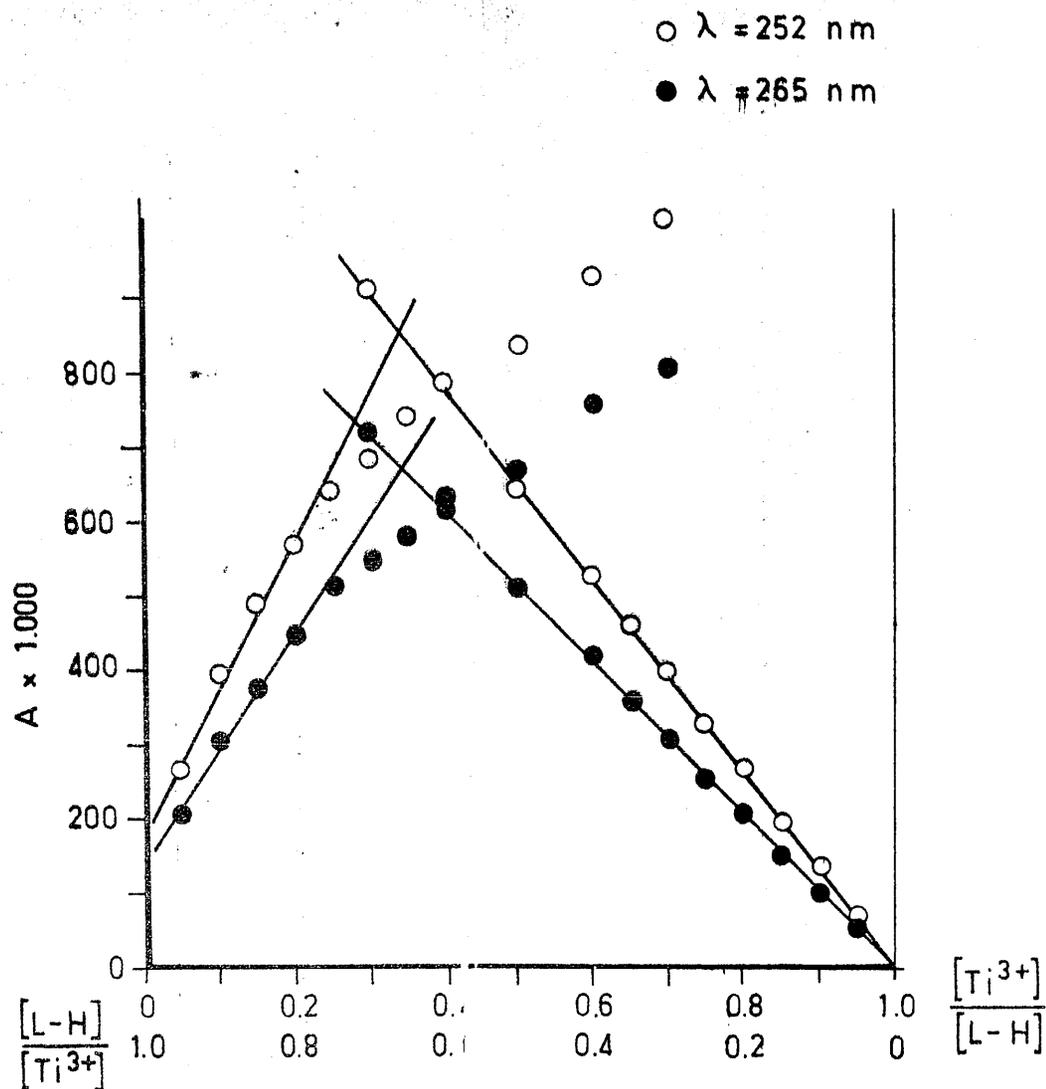


FIGURA 4.53.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Ti^{3+} con el ácido 3,5-dimetil-violetínico.

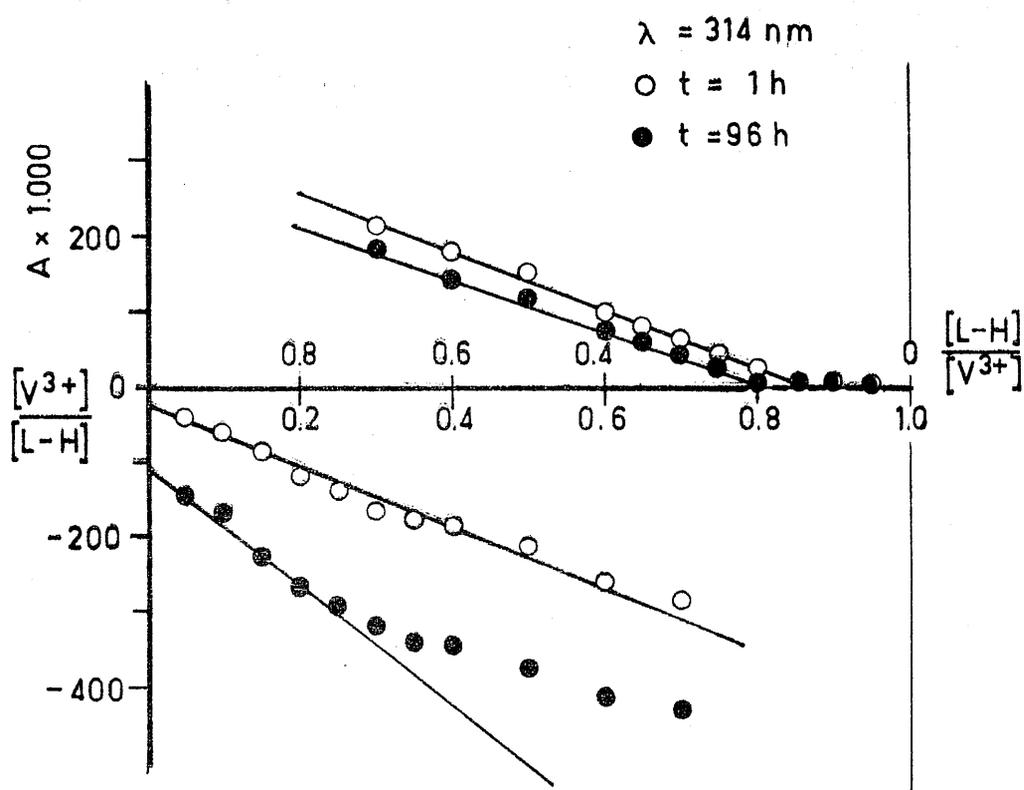


FIGURA 4.54.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión V^{3+} con el ácido 1,3-dimetil-violúrico.

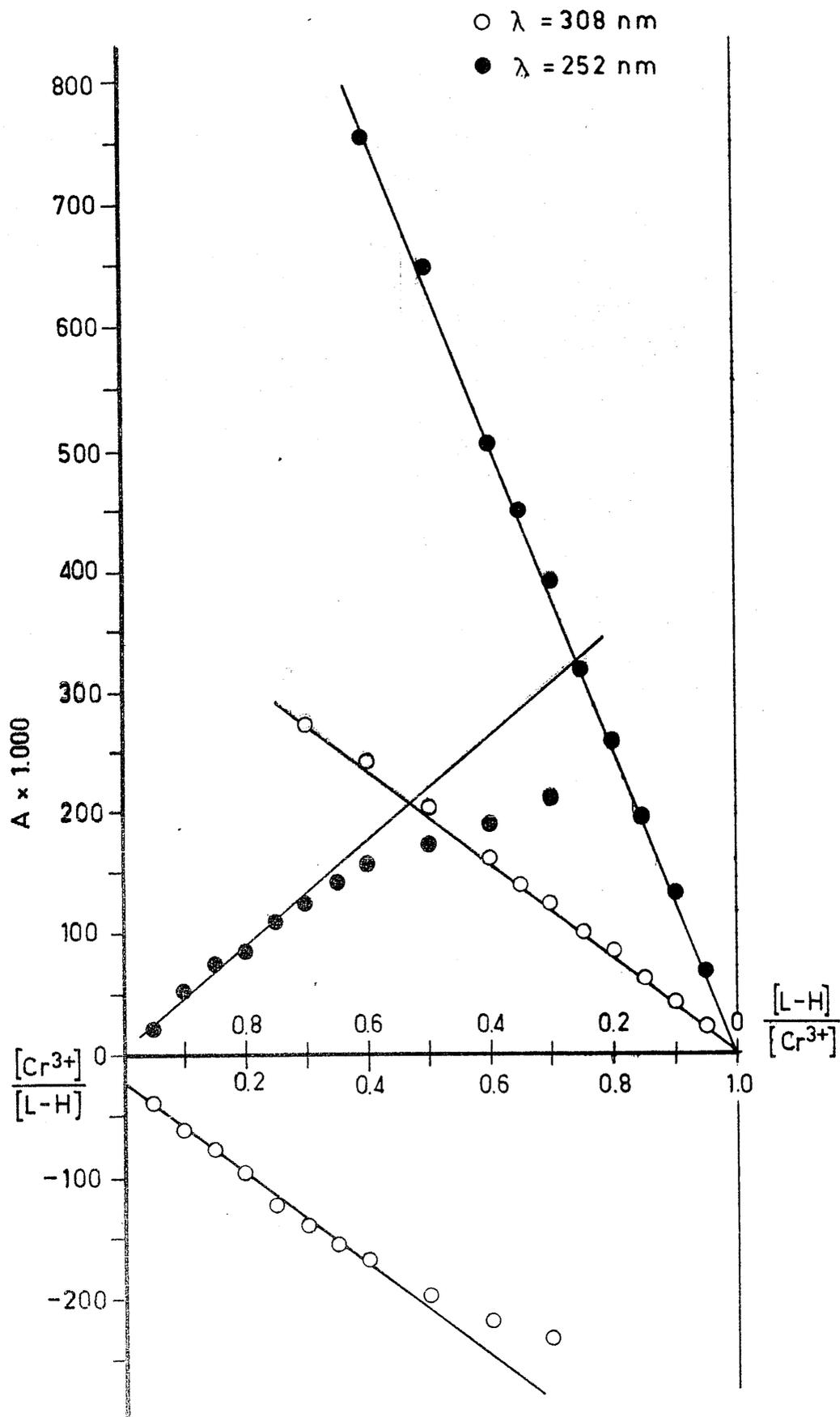


FIGURA 4.55.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Cr^{3+} con el ácido 1,3-dimetil-violúrico.

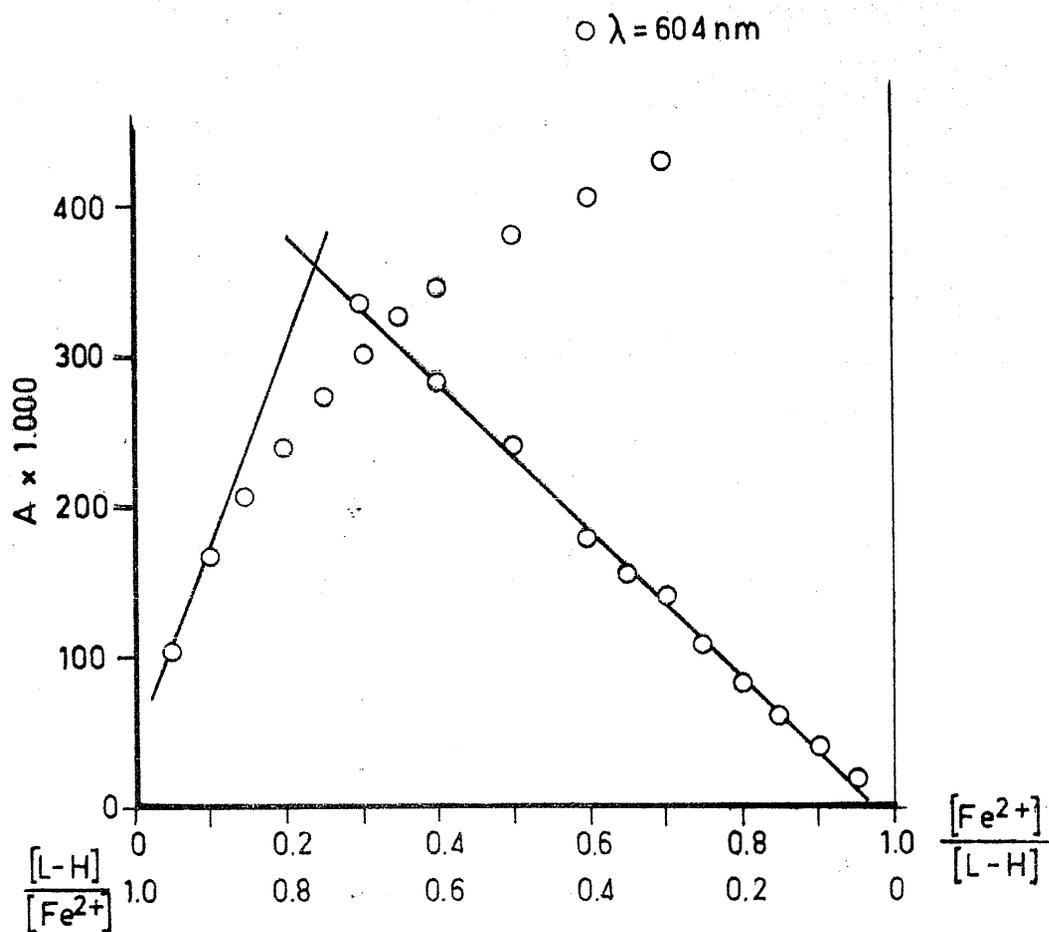


FIGURA 4.56.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Fe^{2+} con el ácido 1,3-dimetil-violúrico .

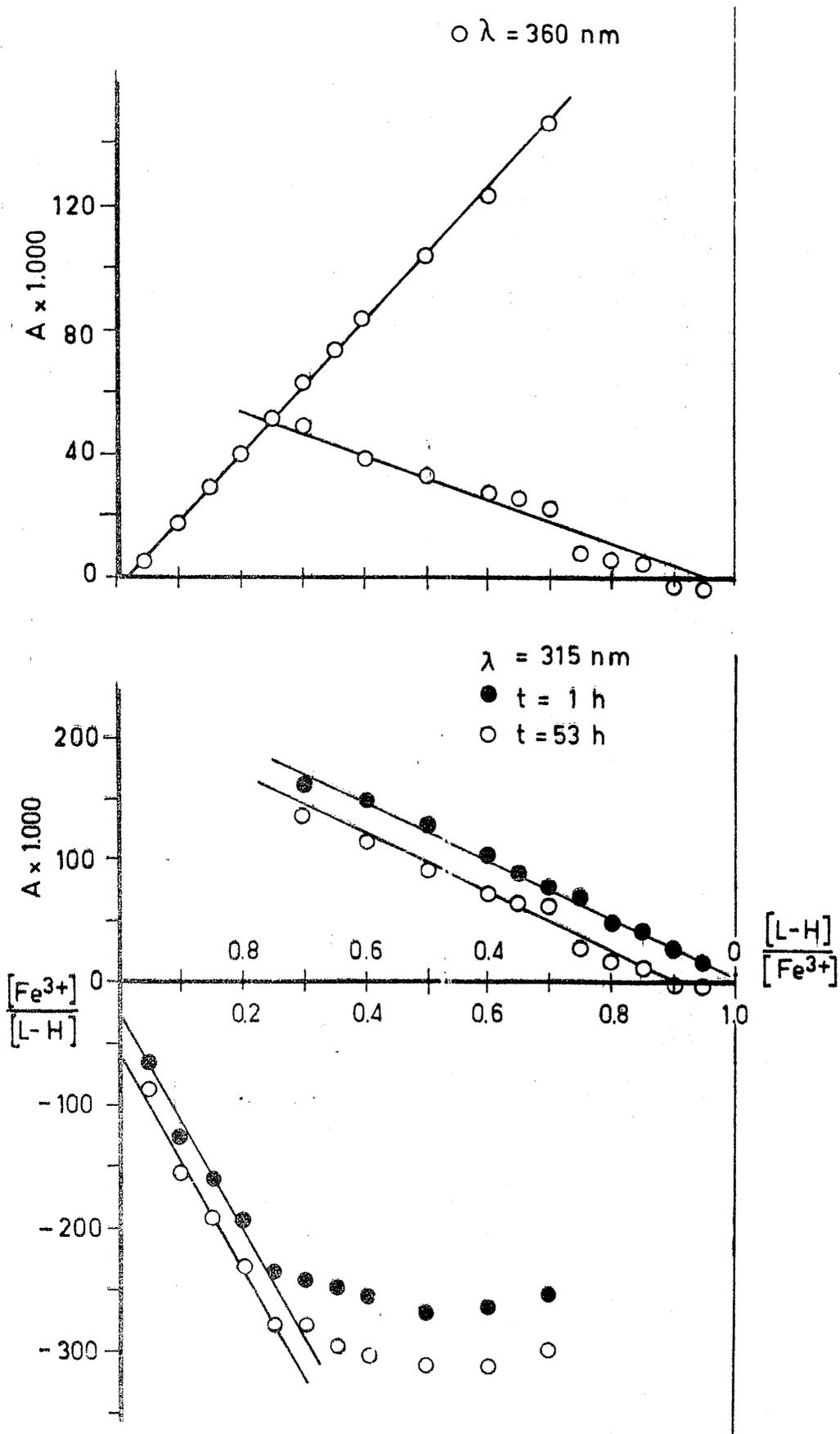


FIGURA 4.57. - Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Fe^{3+} con el ácido 1,3-dioxil-violúrico.

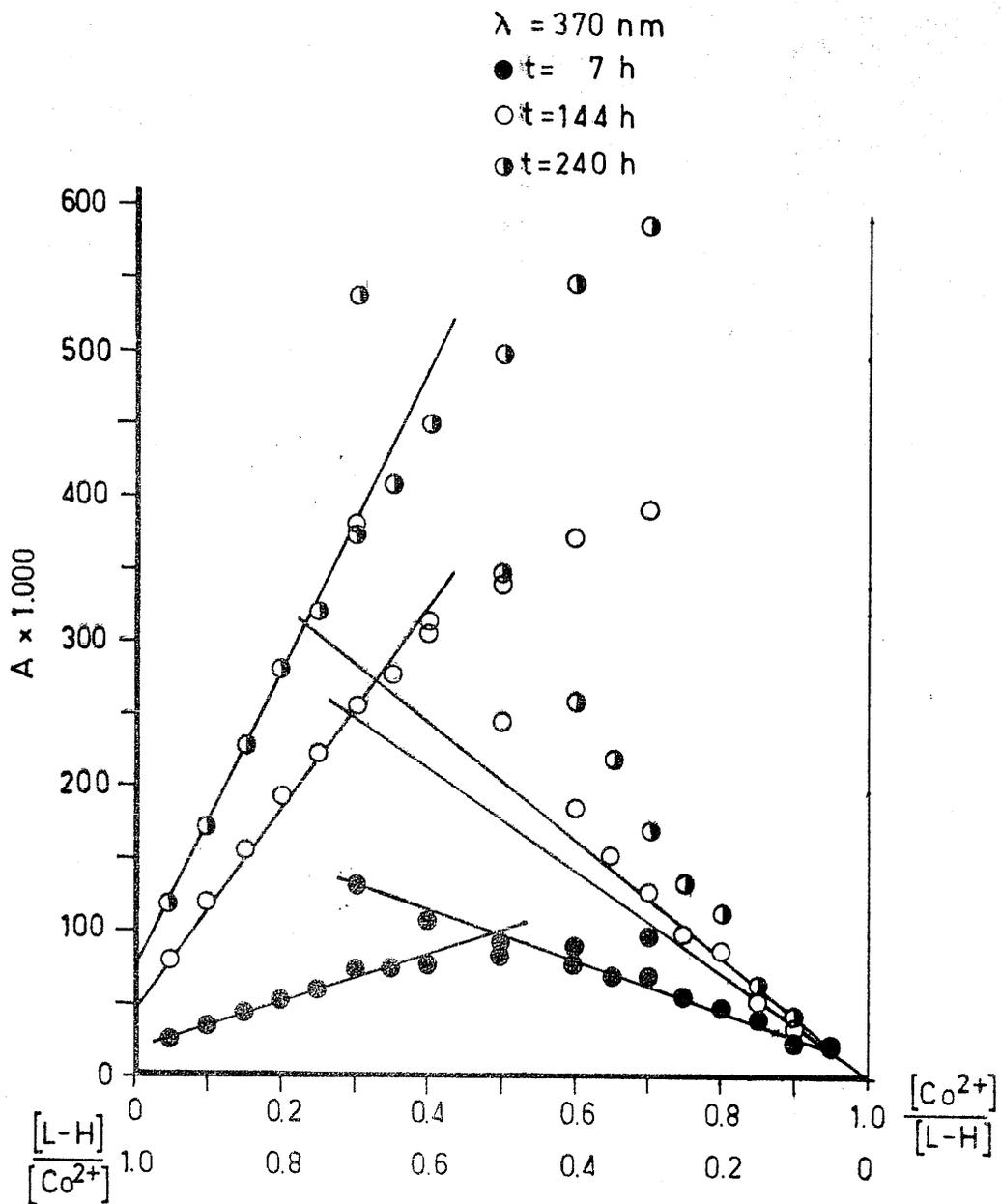


FIGURA 4.58. - Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Co^{2+} con el ácido 1,3-dimetil-violúrico.

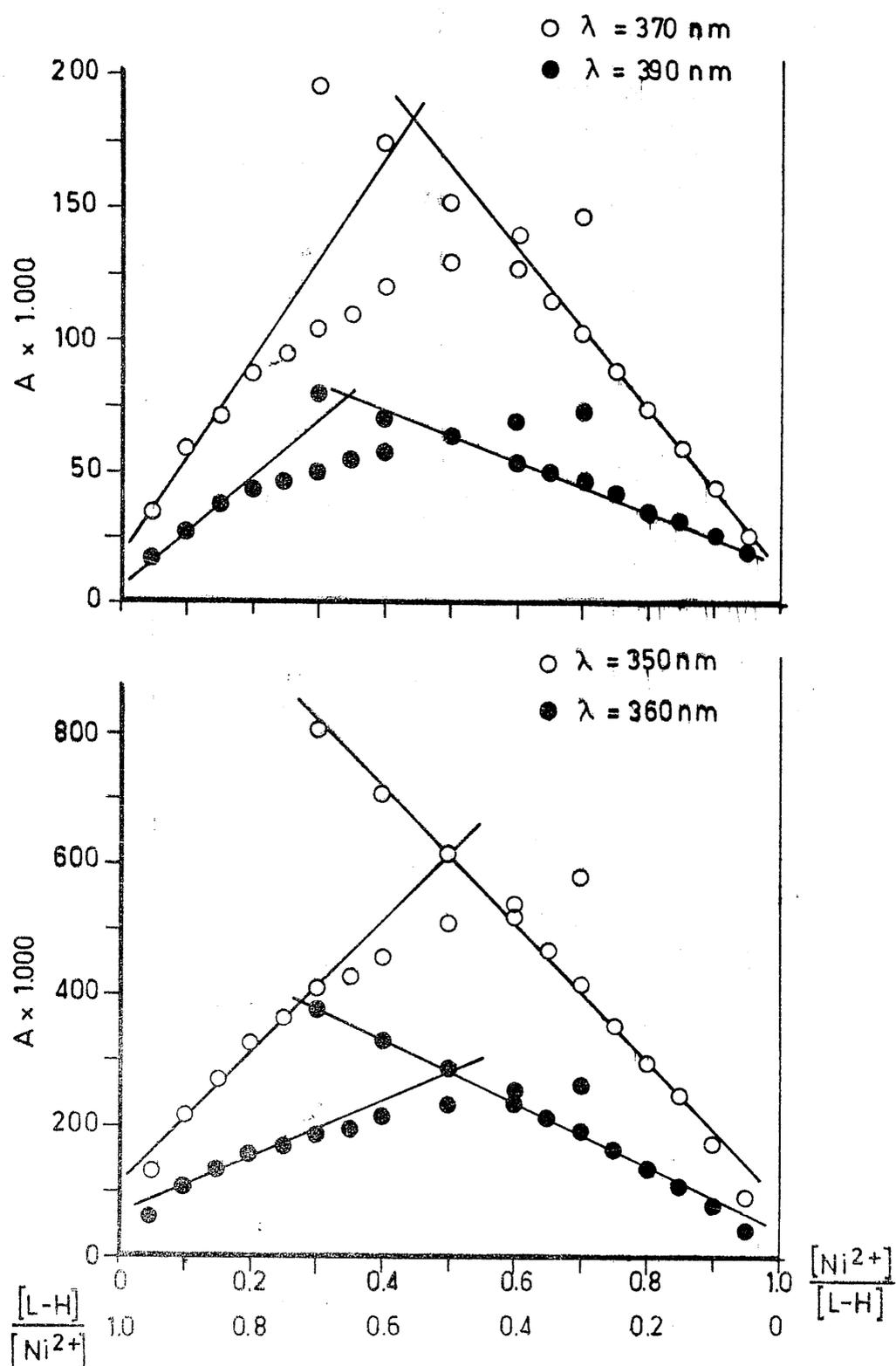


FIGURA 4.59. - Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ion Ni^{2+} con el ácido 1,3-dimetil-violúrico.

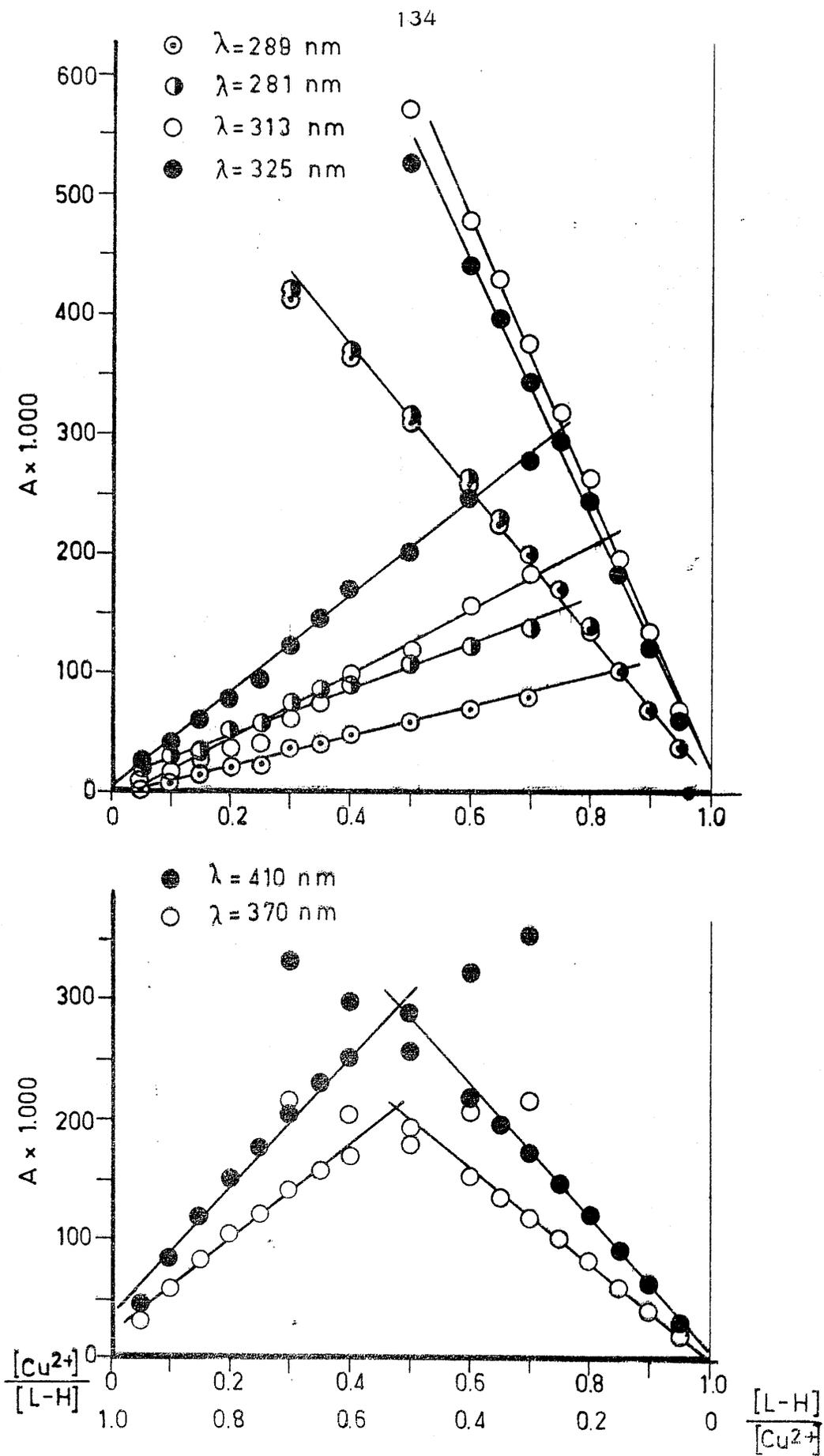


FIGURA 4.60.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Cu^{2+} con el ácido 1,3-dimetil-violúrico.

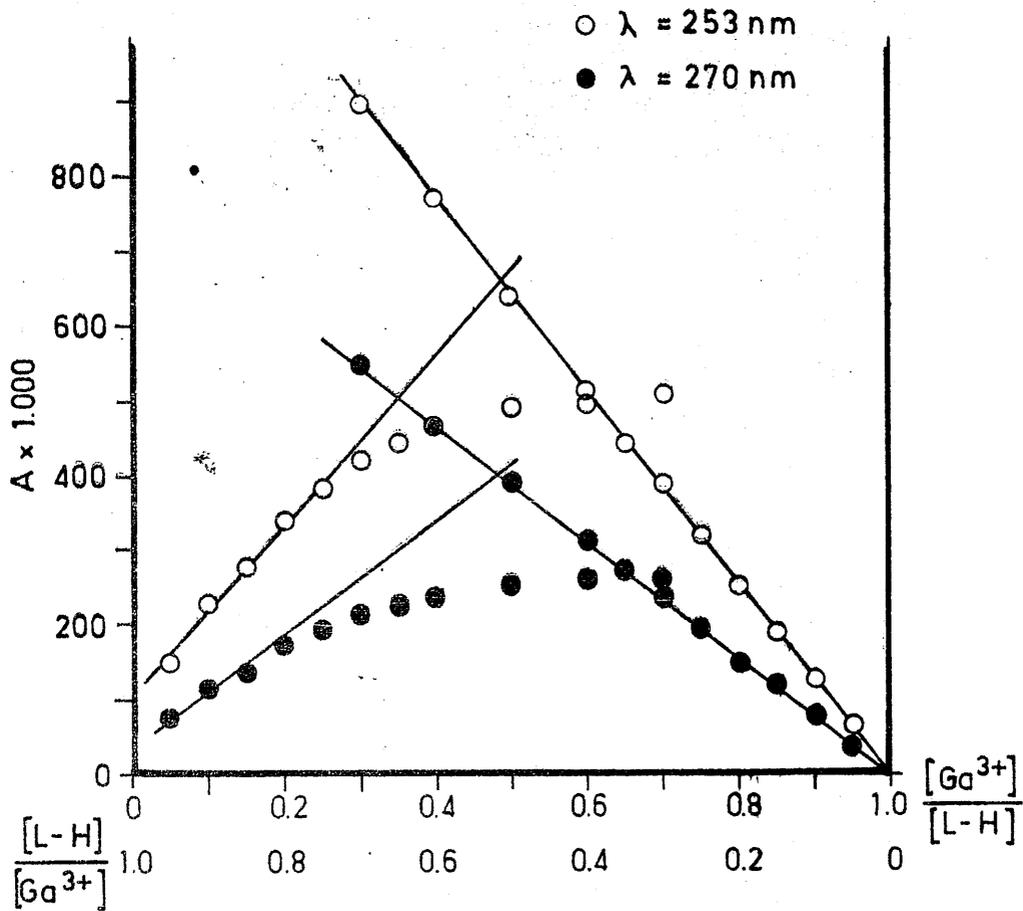


FIGURA 4.61.- Aplicación del método de Harvey-Manning a la determinación de la estequiometría de los complejos formados por el ión Ga^{3+} con el ácido 1,3-dimetil-violúrico.

4.11 ha conducido a la obtención de los datos que se expresan en la Tabla 4.32. La representación de parte de esos datos en la forma $p [L^-]$ en función de \bar{n} (número medio de iones L^- coordinados a M^{n+}) aparece en la Figura 4.62.

B. - Método de Job.

El método de Job ha sido aplicado a la determinación de las constantes de estabilidad, K_1 , de las especies complejas de estequiometría definida por la relación $[M^{n+}] / [L-H]$ igual a 1/1. De acuerdo con este método (67), a partir de las Figuras 4.36 a 4.44 se han determinado los valores de K_1 que aparecen en la Tabla 4.33.

C. - Método de Yoe- Jones.

La aplicación del método propuesto por Yoe y Jones (68), a las Figuras 4.45 a 4.52 ha permitido calcular las constantes de estabilidad, K_i , de las especies complejas de estequiometría definida por valores de $[M^{n+}] / [L-H]$ inferiores a la unidad. Los valores de K_i así obtenidos aparecen indicados en la Tabla 4.34.

4.3. - ESTUDIO DE LAS FASES SOLIDAS FORMADAS EN LOS SISTEMAS $M^{n+}/L-H$, EN MEDIO ACUOSO

4.3.1. - Sistema $Ti^{3+}/L-H$

La reacción entre el Cl_3Ti y $L-H$, ha permitido obtener dos fases sólidas. Una de ellas, soluble en agua, que resultó ser el producto $L-H$ de partida; y otra, insoluble, constituida por un polvo

APLICACION DEL METODO DE BJERRUM A LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS FORMADAS EN EL SISTEMA ACUOSO $[M^{n+}] / [L-H] = \frac{1}{2}$

ión	a	V (ml)	pH	\bar{n}	L^- (mol.l ⁻¹)	p(L ⁻)
V ³⁺	0	25.00	4.00	0.364	0.89 · 10 ⁻⁵	5.048
	0.10	25.26	4.15	0.438	1.18 · 10 ⁻⁵	4.928
	0.20	25.52	4.30	0.542	1.53 · 10 ⁻⁵	4.815
	0.30	25.78	4.47	0.656	2.02 · 10 ⁻⁵	4.695
	0.40	26.04	4.64	0.787	2.59 · 10 ⁻⁵	4.587
	0.50	26.30	4.80	0.935	3.13 · 10 ⁻⁵	4.504
	0.60	26.56	4.95	1.097	3.53 · 10 ⁻⁵	4.452
	0.70	26.82	5.10	1.274	3.72 · 10 ⁻⁵	4.429
	0.80	27.08	5.23	1.483	3.29 · 10 ⁻⁵	4.483
	0.85	27.21	5.28	1.600	2.72 · 10 ⁻⁵	4.565
	0.90	27.34	5.33	1.734	1.97 · 10 ⁻⁵	4.706
Cr ³⁺	0	25.00	4.12	0.253	1.25 · 10 ⁻⁵	4.903
	0.10	25.26	4.28	0.344	1.68 · 10 ⁻⁵	4.775
	0.20	25.52	4.40	0.482	1.98 · 10 ⁻⁵	4.703
	0.30	25.78	4.55	0.614	2.47 · 10 ⁻⁵	4.607
	0.40	26.04	4.67	0.773	2.79 · 10 ⁻⁵	4.554
	0.50	26.30	4.80	0.935	3.13 · 10 ⁻⁵	4.504
	0.60	26.56	4.95	1.097	3.53 · 10 ⁻⁵	4.460
	0.70	26.82	5.10	1.274	3.72 · 10 ⁻⁵	4.429
	0.80	27.08	5.25	1.475	3.45 · 10 ⁻⁵	4.462
	0.85	27.21	5.35	1.580	3.23 · 10 ⁻⁵	4.491
	0.90	27.34	5.45	1.699	2.66 · 10 ⁻⁵	4.575
Fe ²⁺	0.15	15.16	4.96	0.126	2.94 · 10 ⁻⁵	4.532
	0.20	15.22	5.05	0.153	3.44 · 10 ⁻⁵	4.463
	0.25	15.27	5.10	0.224	3.63 · 10 ⁻⁵	4.440
	0.30	15.33	5.15	0.296	3.81 · 10 ⁻⁵	4.419
	0.35	15.39	5.23	0.336	4.28 · 10 ⁻⁵	4.368
	0.40	15.44	5.32	0.363	4.89 · 10 ⁻⁵	4.311
	0.45	15.49	5.37	0.442	5.04 · 10 ⁻⁵	4.297
	0.50	15.55	5.43	0.513	5.27 · 10 ⁻⁵	4.278

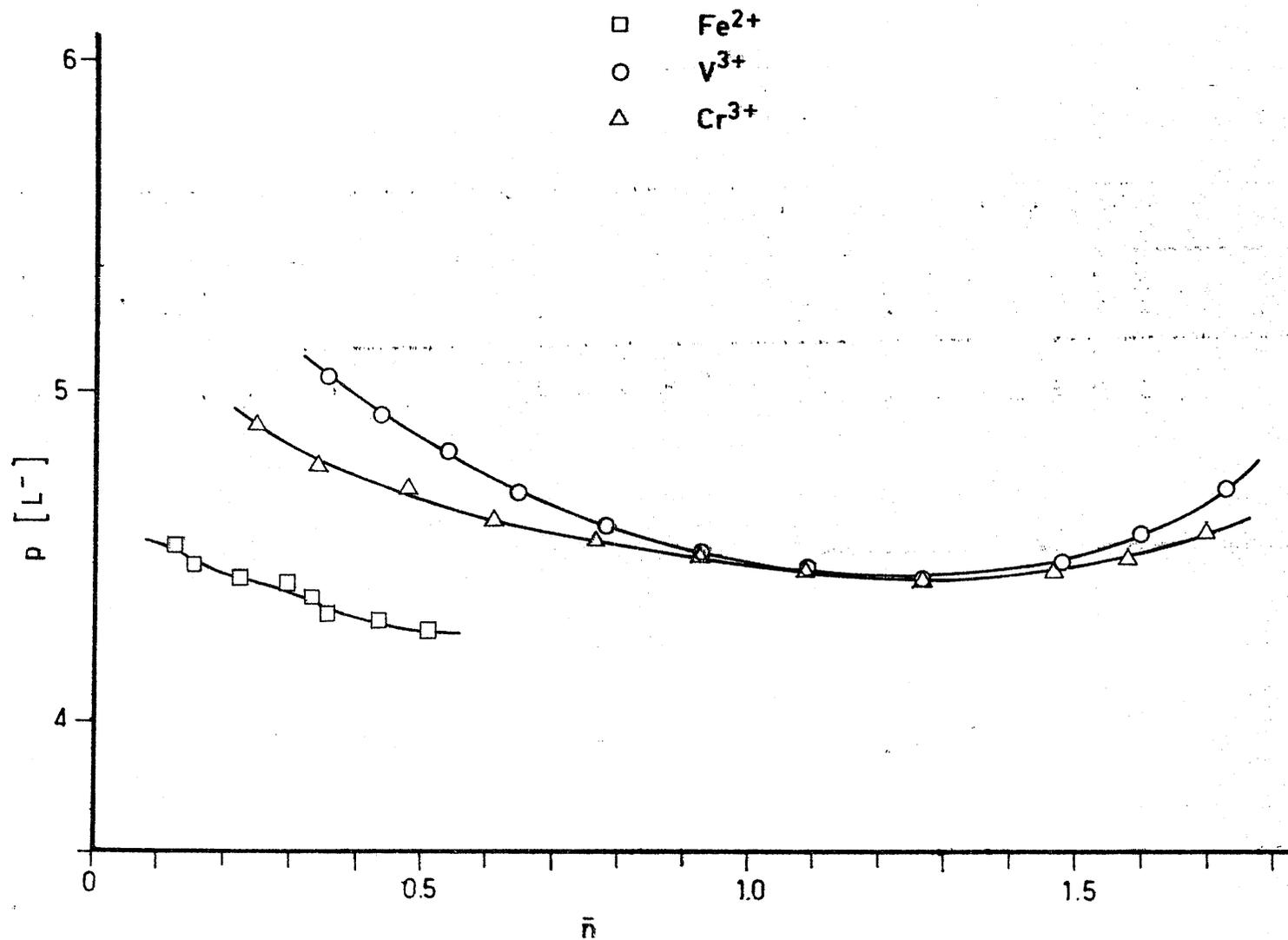


FIGURA 4.52.- Aplicación del método de Bjerrum a la determinación de las constantes de estabilidad de las especies complejas de V³⁺, Cr³⁺ y Fe²⁺.

TABLA 4.33

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS DE COM-
 POSICION DEFINIDA POR LA RELACION ESTEQUIOMETRICA $[M^{n+}]/[L-H] =$
 $= \frac{1}{1}$ (METODO DE JOB)

M^{n+}	β_1 (mol.l ⁻¹)
V ³⁺	1'62.10 ⁵
Cr ³⁺	2'52.10 ⁵
Fe ³⁺	1'37.10 ⁵
Cu ²⁺	1'27.10 ⁵

TABLA 4.34

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS DE COM-
 POSICION DEFINIDA POR LA RELACION ESTEQUIOMETRICA $[M^{n+}]/[L-H] <$
 $< \frac{1}{1}$ (METODO DE YOE-JONES)

M^{n+}	β_2 (mol.l ⁻¹)	β_3 (mol.l ⁻¹)
Ti ³⁺	3'60.10 ¹¹	8'40.10 ¹⁵
V ³⁺	2'24.10 ¹⁰	1'98.10 ¹⁵
Cr ³⁺	2'57.10 ¹⁰	-
Fe ²⁺	-	1'80.10 ¹¹
Fe ³⁺	-	2'85.10 ¹⁵
Co ²⁺	-	1'70.10 ¹³
Ni ²⁺	-	1'80.10 ¹⁰
Cu ²⁺	1'90.10 ⁹	-

microcristalino, de color amarillo claro, prácticamente insoluble en agua. El estudio de esta última fase ha permitido obtener los siguientes resultados :

A. - Análisis químico.

C =	31.71 %
H =	11.65 %
N =	21.75 %
Ti =	44.96 %
O (por diferencia).	46.93 %

B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible.

El espectro de absorción de la fase sólida, separada del sistema acuoso L-H/Ti³⁺, aparece recogido en la Figura 4.63.

C. - Espectro de absorción en la zona del I.R.

El espectro infrarrojo de la fase sólida aislada, se ha representado en la Figura 4.64.

D. - Estudio térmico.

Los diagramas de ATD y TG de la fase sólida en estudio se han representado en la Figura 4.65.

4.3.2. - Sistema V³⁺/L-H

Como producto de la reacción entre el Cl₃V y L-H, en medio acuoso, se han obtenido dos fases sólidas, una, constituida por L-H y otra, por microcristales de color verde oscuro, poco solubles en agua.

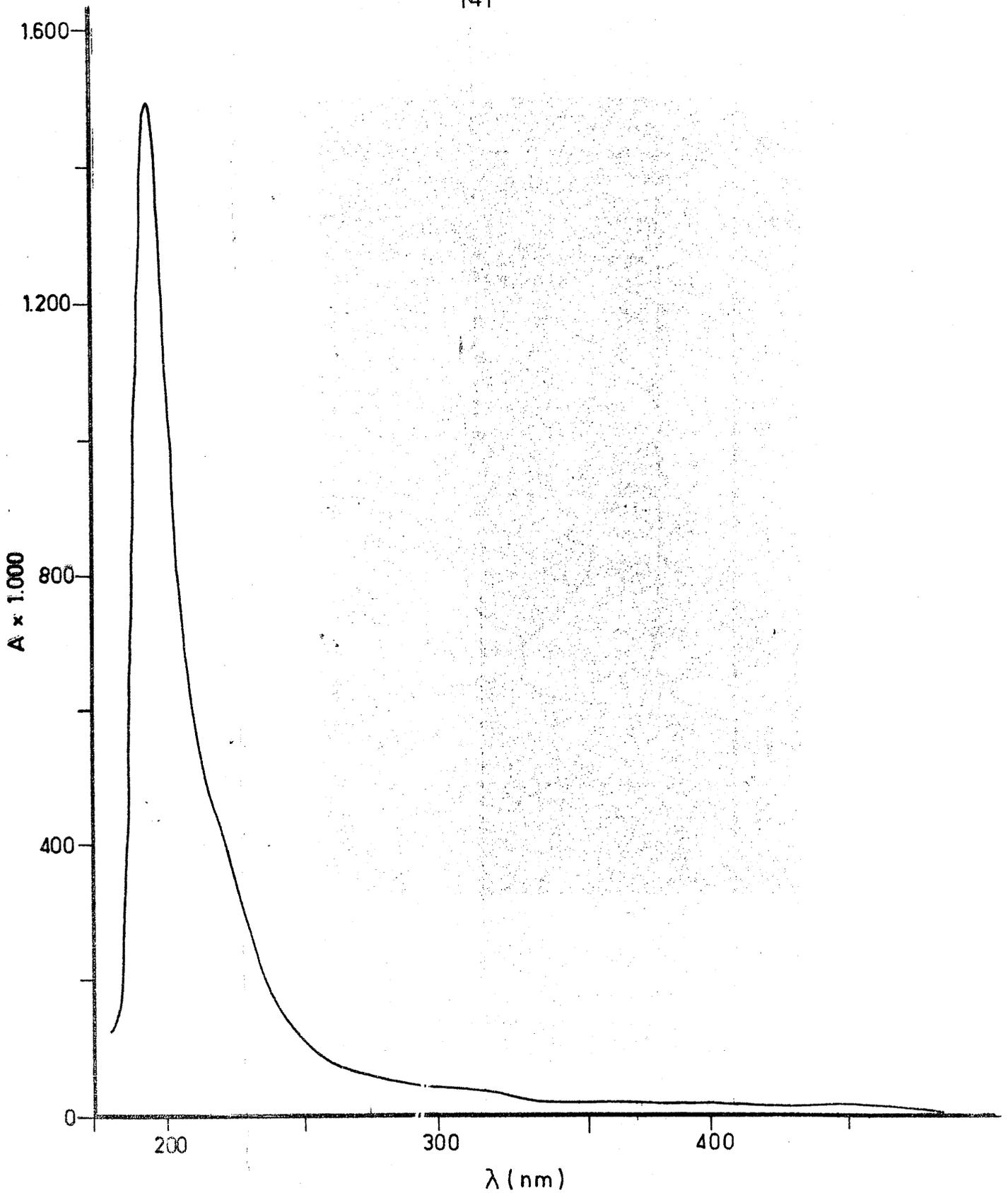


FIGURA 4.63. - Espectro de absorción en la zona visible-ultravioleta, de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $Ti^{3+}/L-H$.

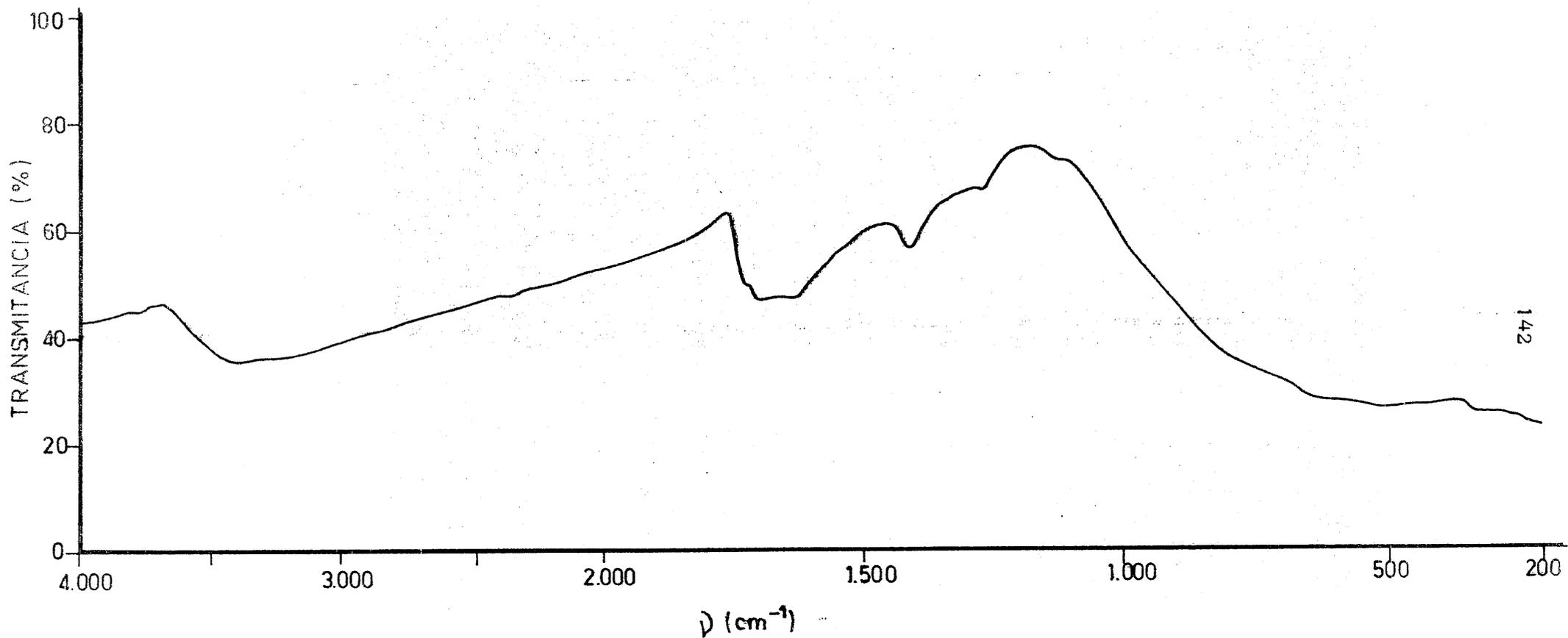


FIGURA 4.64.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida formada en el sistema acuoso $Ti^{3+}/L-H$.

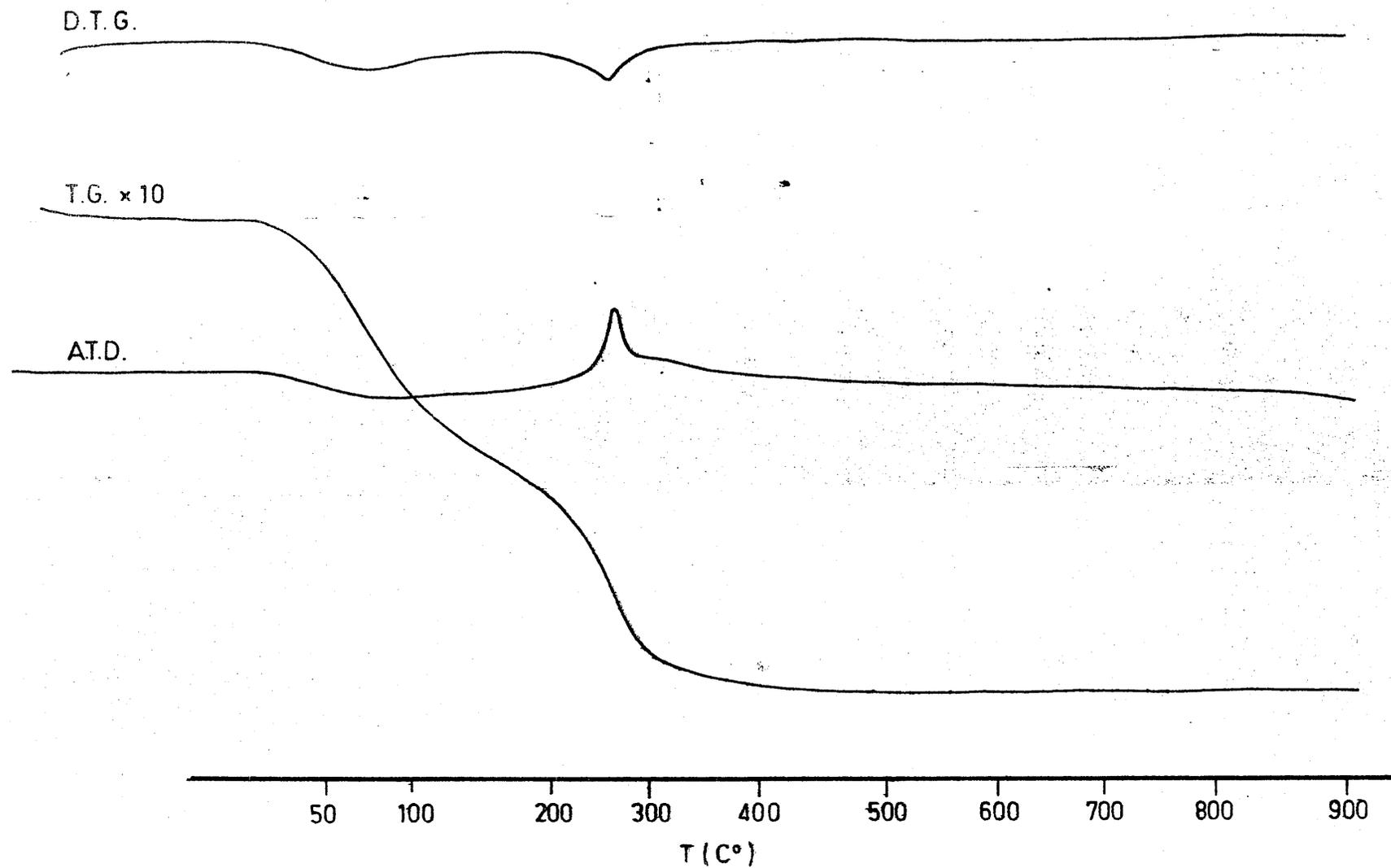


FIGURA 4.65.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida aislada del sistema acuoso $Ti^{3+}/L-H$.

El estudio de la citada fase sólida verde, ha permitido - obtener los siguientes resultados.

A. - Análisis químico.

C =	51.20 %
H =	11.68 %
N =	31.79 %
V =	53.40 %
O (por diferencia) ..	35.93 %

B. - Espectros de absorción en las zonas ultravioleta y visible.

El espectro de absorción de la fase sólida, separada del sistema, se ha obtenido a partir de una disolución acuosa de dicha fase y se ha recogido en la Figura 4.66.

C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo.

En la Figura 4.67 se ha representado el espectro I.R. de la fase sólida objeto de estudio.

D. - Estudio térmico.

Los diagramas de ATD y TG correspondientes a la fase sólida aislada del sistema acuoso $V^{3+}/L-H$ se ha representado en la Figura 4.68.

4.3.3. - Sistema $Mn^{2+}/L-H$

La reacción entre el $(NO_3)_2 Mn$ y el L-H en medio acuoso ha originado la formación de una fase sólida de color amarillo muy soluble en agua.

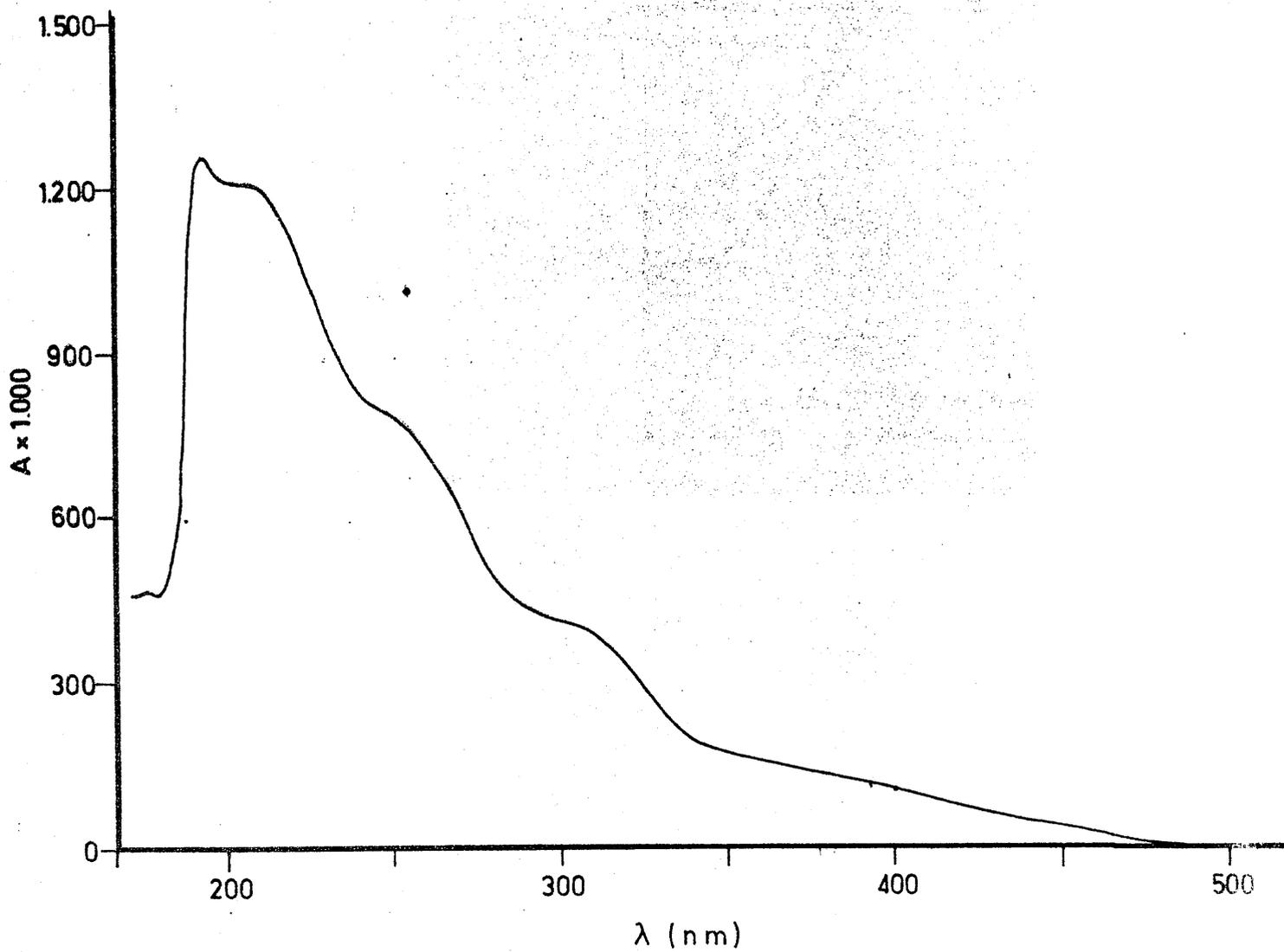


FIGURA 4.66.- Espectro de absorción en la zona visible-ultravioleta, de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $\text{V}^{3+}/\text{L-H}$.

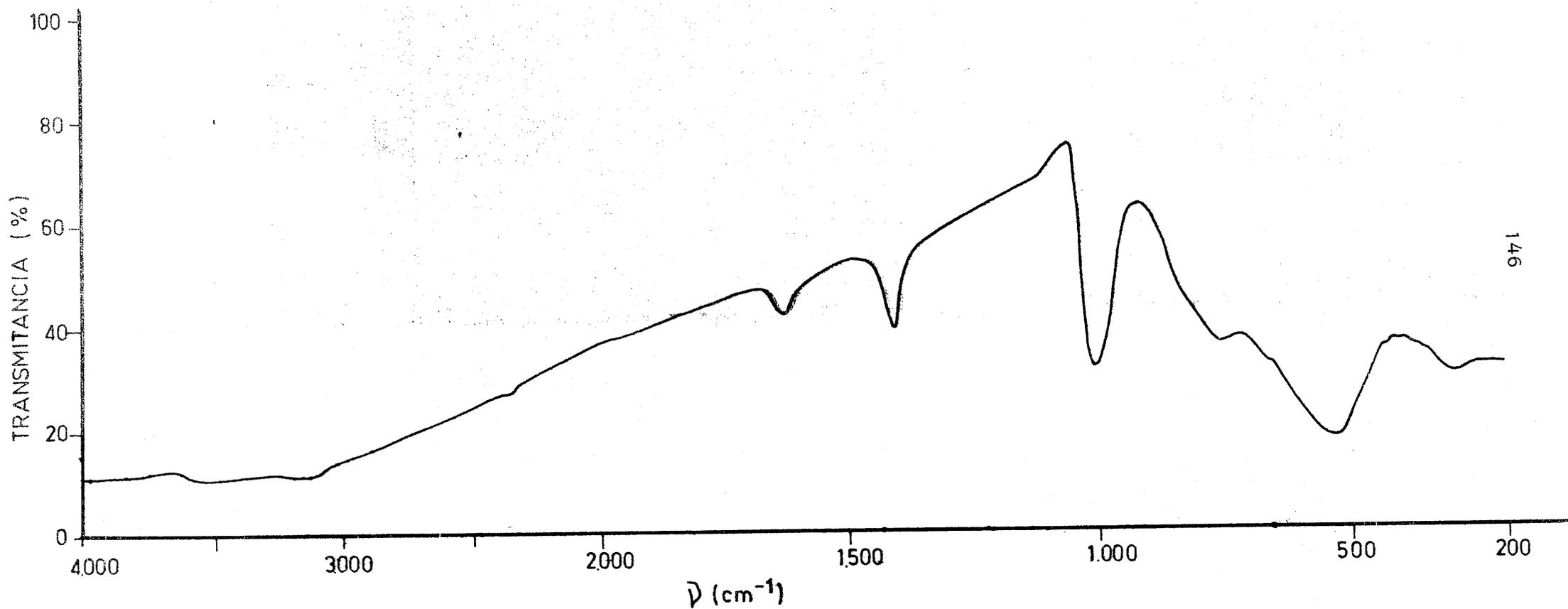


FIGURA 4.67.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida aislada del sistema acuoso $V^{3+}/L-H$.

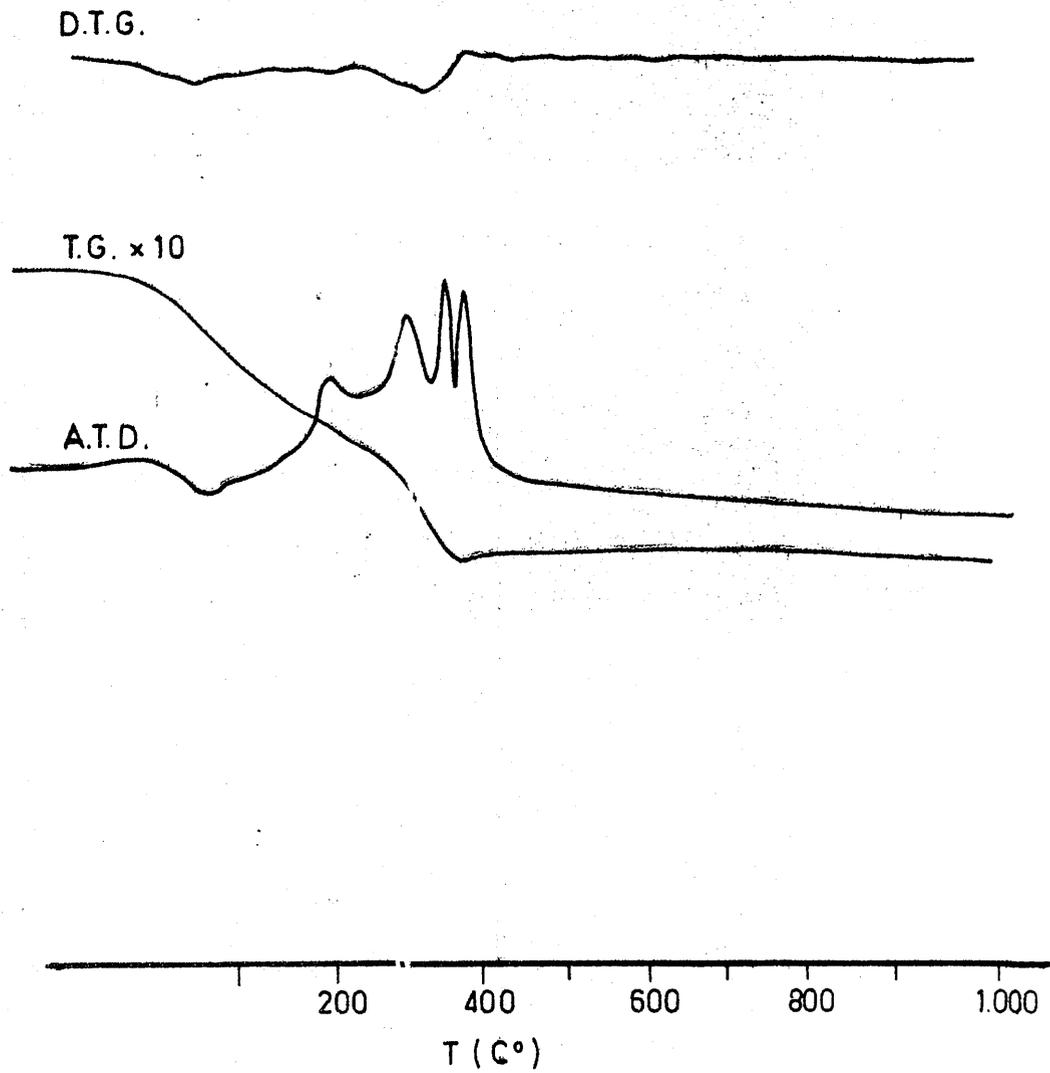


FIGURA 4.68.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase s6ldia aislada del sistema acuoso $\text{V}^{3+}/\text{L-H}$.

A. - Análisis químico.

C =	27'82 %
H =	3'28 %
N =	16'38 %
Mn =	14'37 %
O(por diferencia).....	38'15 %

B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible.

Los espectros de absorción de la fase sólida aislada del sistema acuoso L-H/ Mn^{2+} aparecen recogidos en las Figuras 4.69 y 4.70.

C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo.

El espectro infrarrojo de la fase sólida aislada del sistema acuoso L-H/ Mn^{2+} se ha representado en la Figura 4.71.

D. - Estudio térmico.

Los diagramas de ATD, TG y CDS correspondientes a la fase sólida aislada del sistema acuoso L-H/ Mn^{2+} se han representado en las Figuras 4.72 y 4.73, respectivamente.

E. - Susceptibilidades magnéticas.

La susceptibilidad magnética de la fase sólida es:

$$\chi = 29'649 \times 10^{-6} \text{ u.c.g.s. g}^{-1}$$

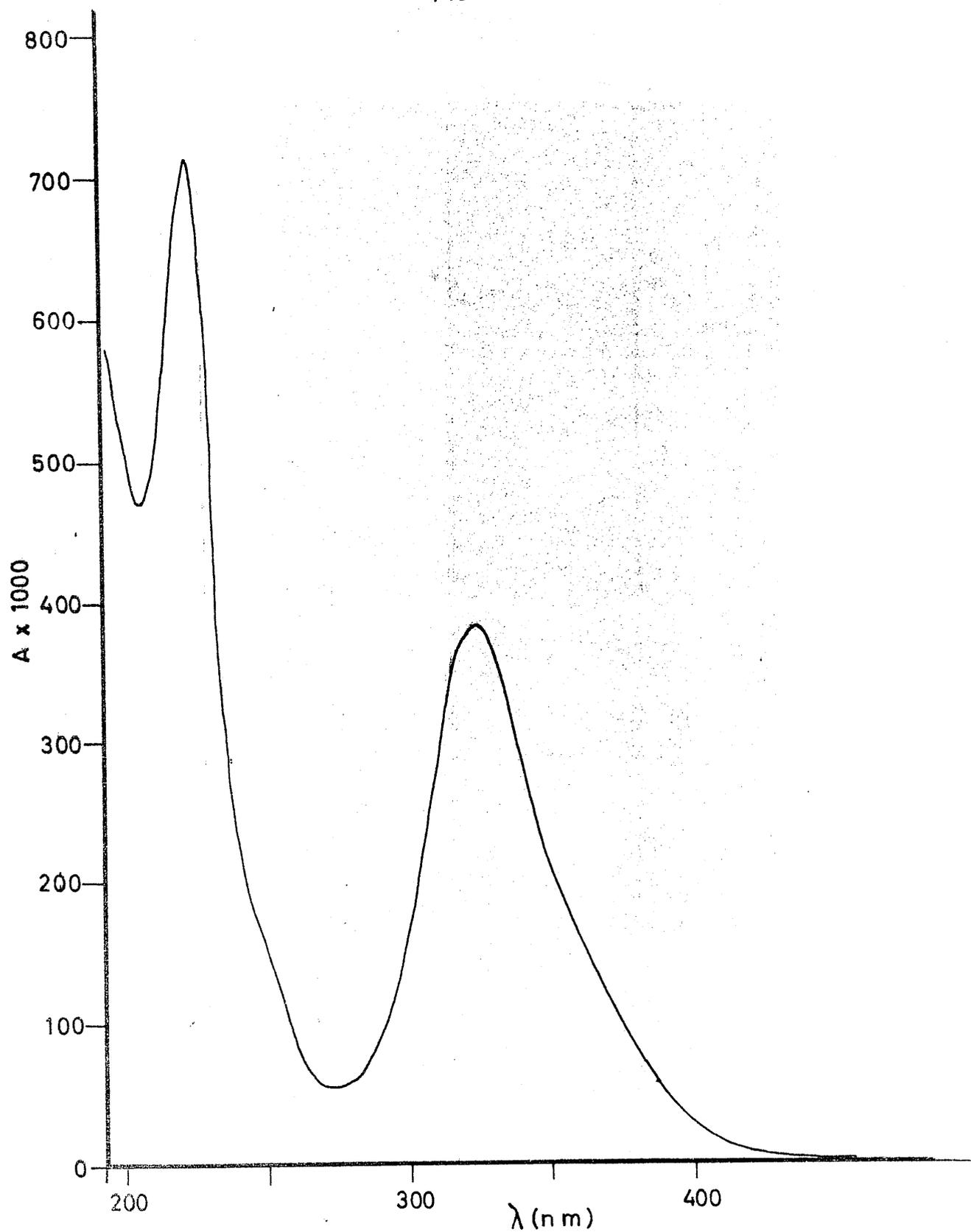


FIGURA 4.69. - Espectro de absorción en la zona ultravioleta, de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $\text{Mn}^{2+}/\text{L-H}$.

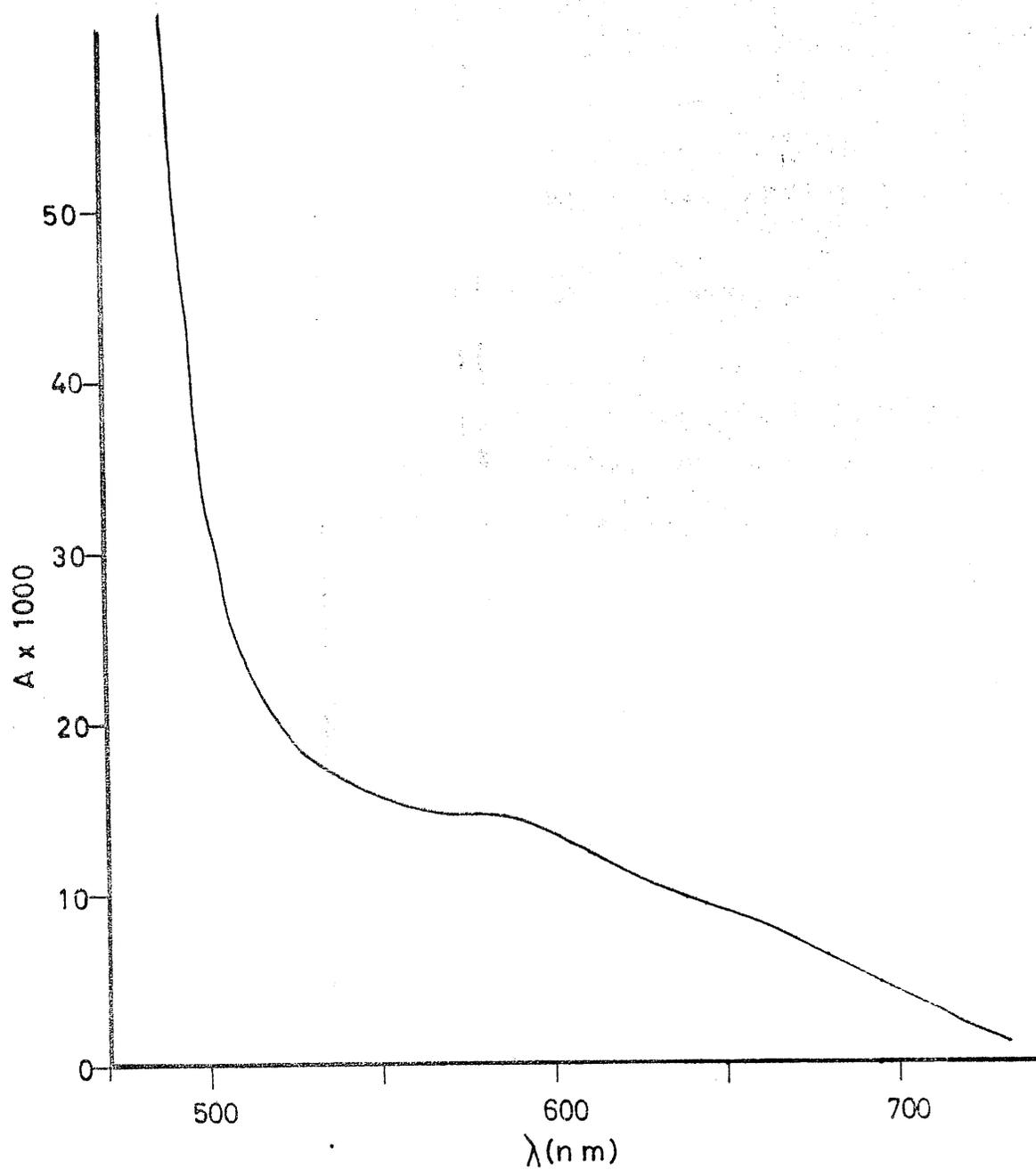


FIGURA 4.70.- Espectro de absorción en la zona visible, de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $Mn^{2+}/L-H$.

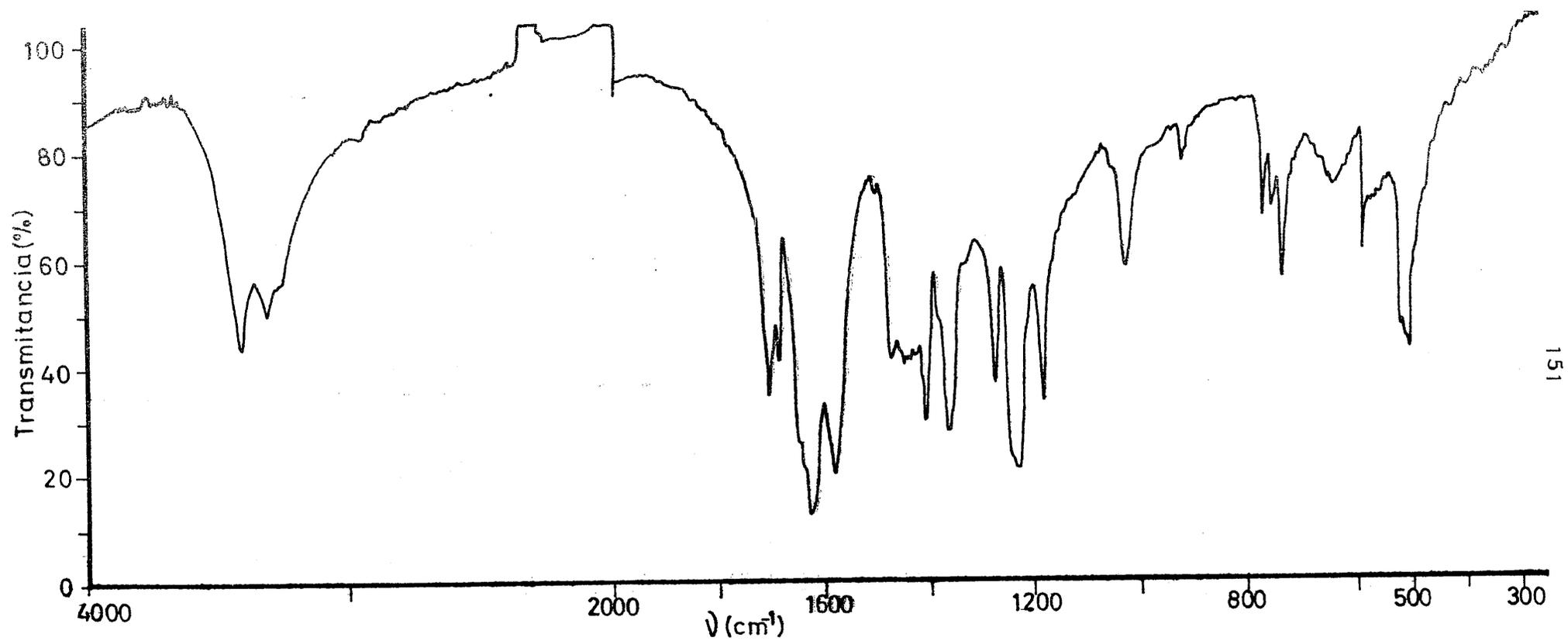


FIGURA 4.71.- Espectro de absorción de I.R. de la fase sólida aislada del sistema acuoso $Mn^{2+}/L-H$.

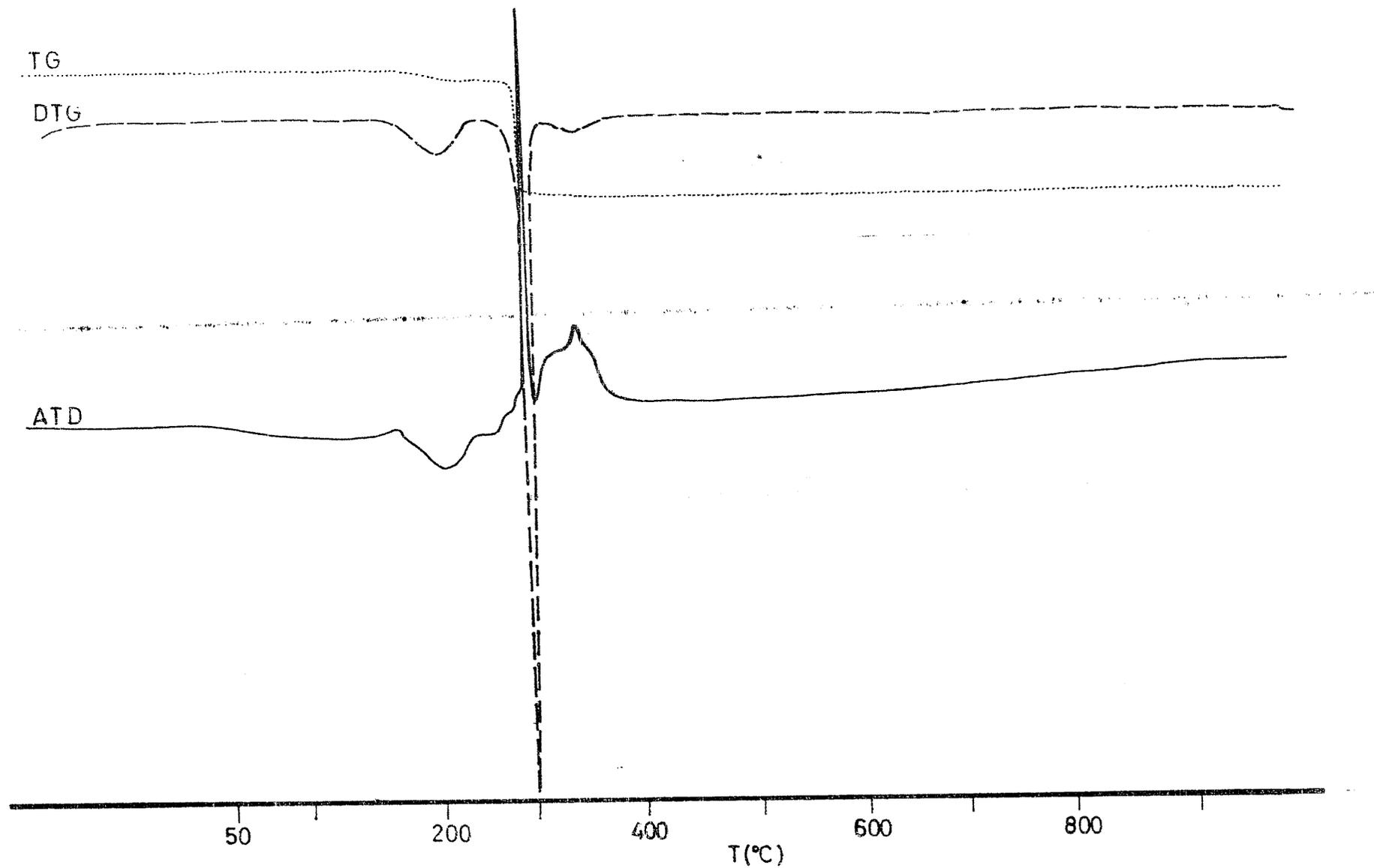


FIGURA 4.72. - Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida aislada del sistema acuoso $Mn^{2+}/L-H$.

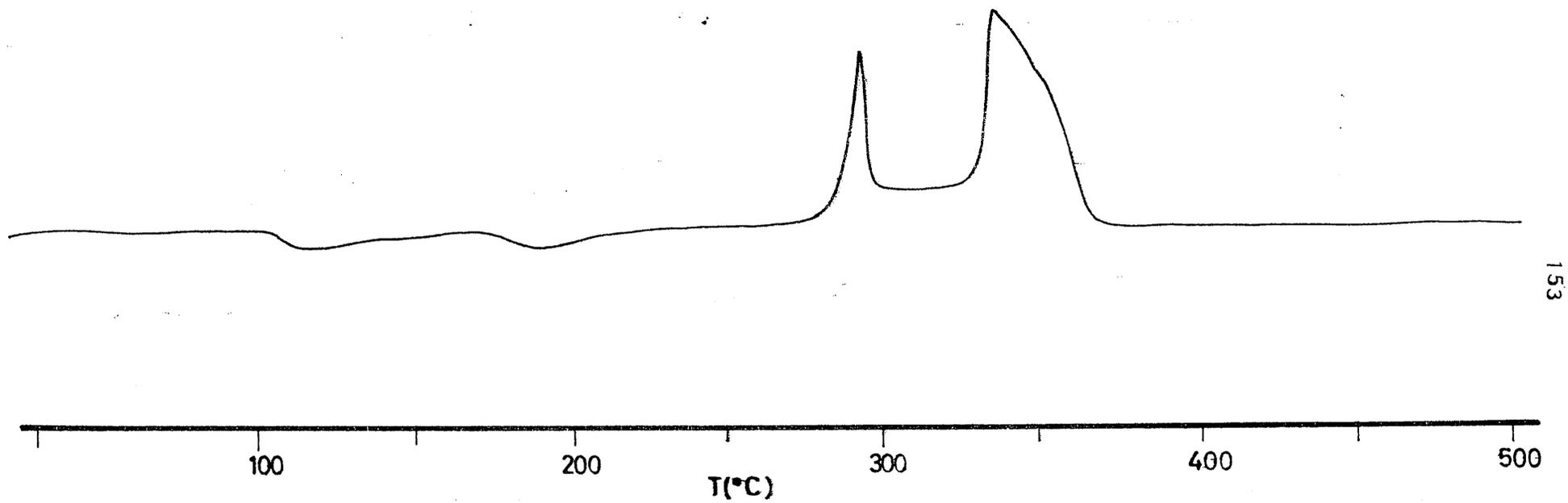


FIGURA 4.73.- Diagrama de C.D.S. de la fase sólida aislada del sistema acuoso Mn^{2+} /L-H .

4.3.4. - Sistema Fe^{2+} /L-H

Como producto de la reacción entre el $\text{SO}_4\text{Fe}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y L-H, en medio acuoso, se ha obtenido una fase sólida constituida por cristales de color azul marino, algo solubles en agua.

El estudio de esta sustancia ha permitido obtener los siguientes resultados :

A. - Análisis químico.

C =	27'05 %
H =	4'28 %
N =	16'17 %
Fe =	10'57 %
O (por diferencia)...	41'93 %

B. - Espectros de absorción en las zonas ultravioleta y visible.

El espectro de absorción de la fase sólida aislada se ha obtenido a partir de una disolución acuosa de la misma de concentración $3'7 \cdot 10^{-5}$ M y $1'9 \cdot 10^{-4}$ M respectivamente, obteniéndose las curvas que se representan en las Figuras 4.74 y 4.75.

C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo.

En la Figura 4.76 se ha representado el espectro I.R. de la fase sólida objeto de estudio.

D. - Estudio térmico.

En las Figura 4.77 y 4.78 se han representado los diagramas de ATD, TG y CDS obtenidos para la fase sólida que contiene Fe^{2+} .

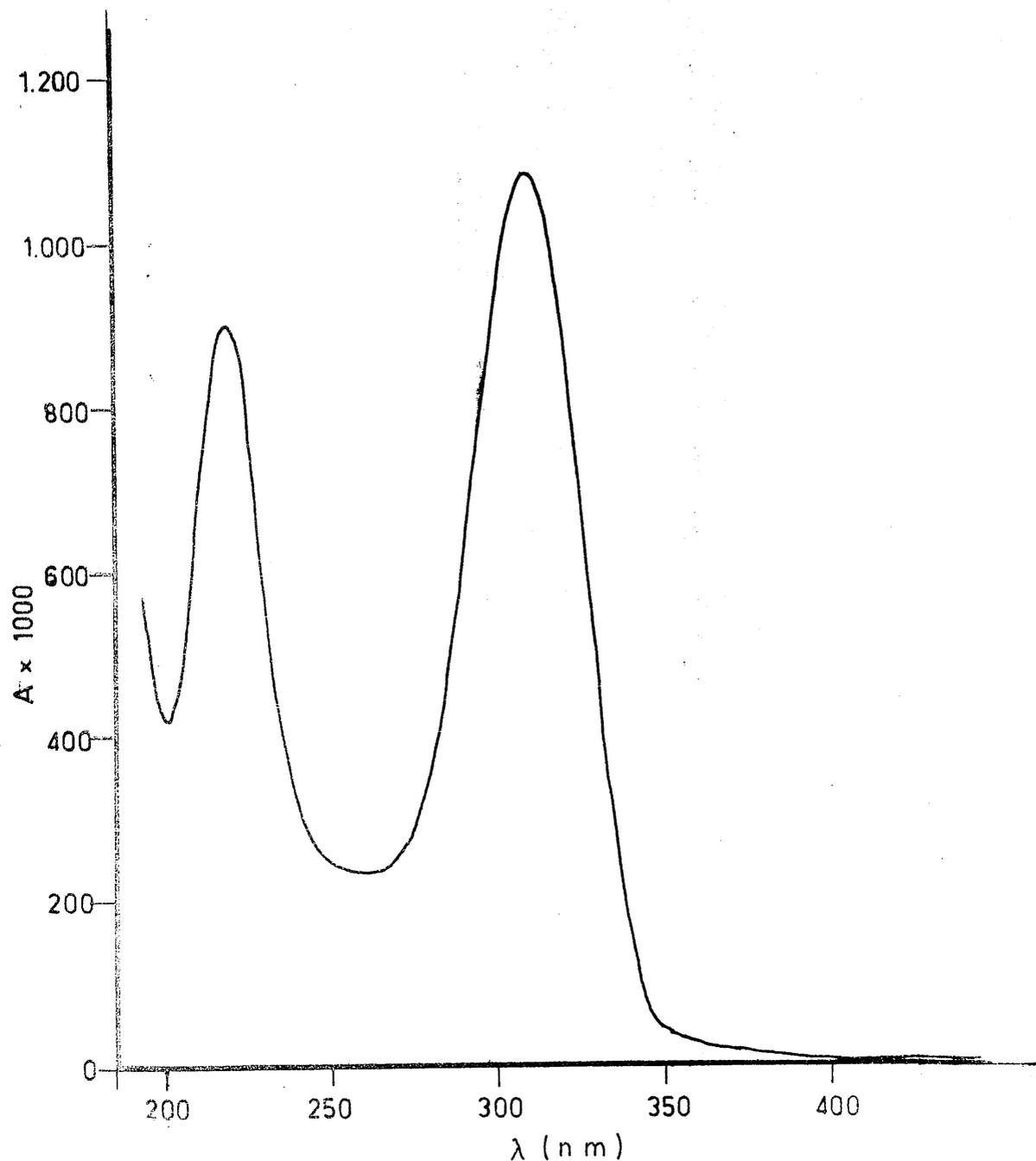


FIGURA 4.74. - Espectro de absorción en la zona ultravioleta de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$.



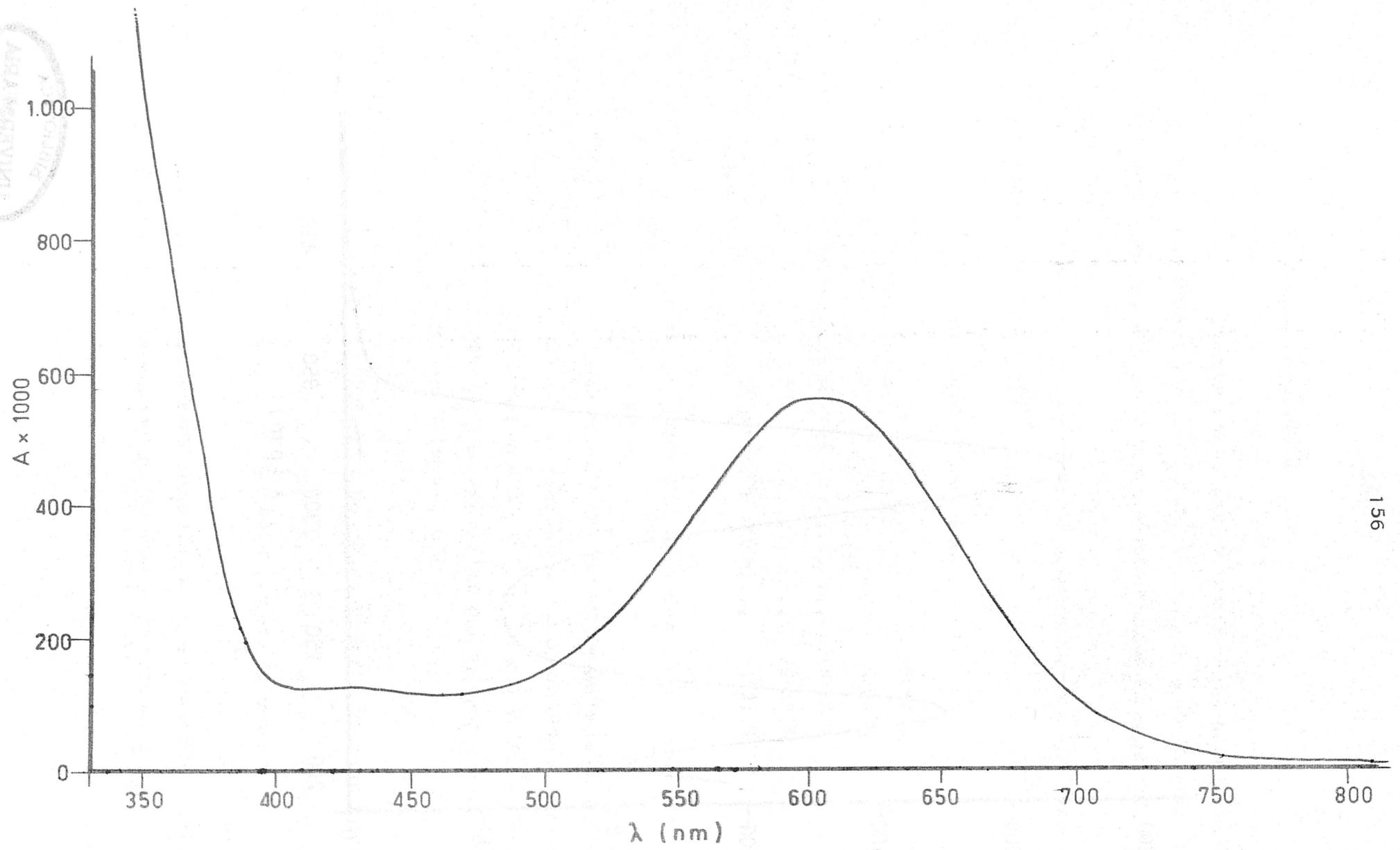


FIGURA 4.75.- Espectro de absorción en la zona visible, de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $Fe^{2+}/L-H$.

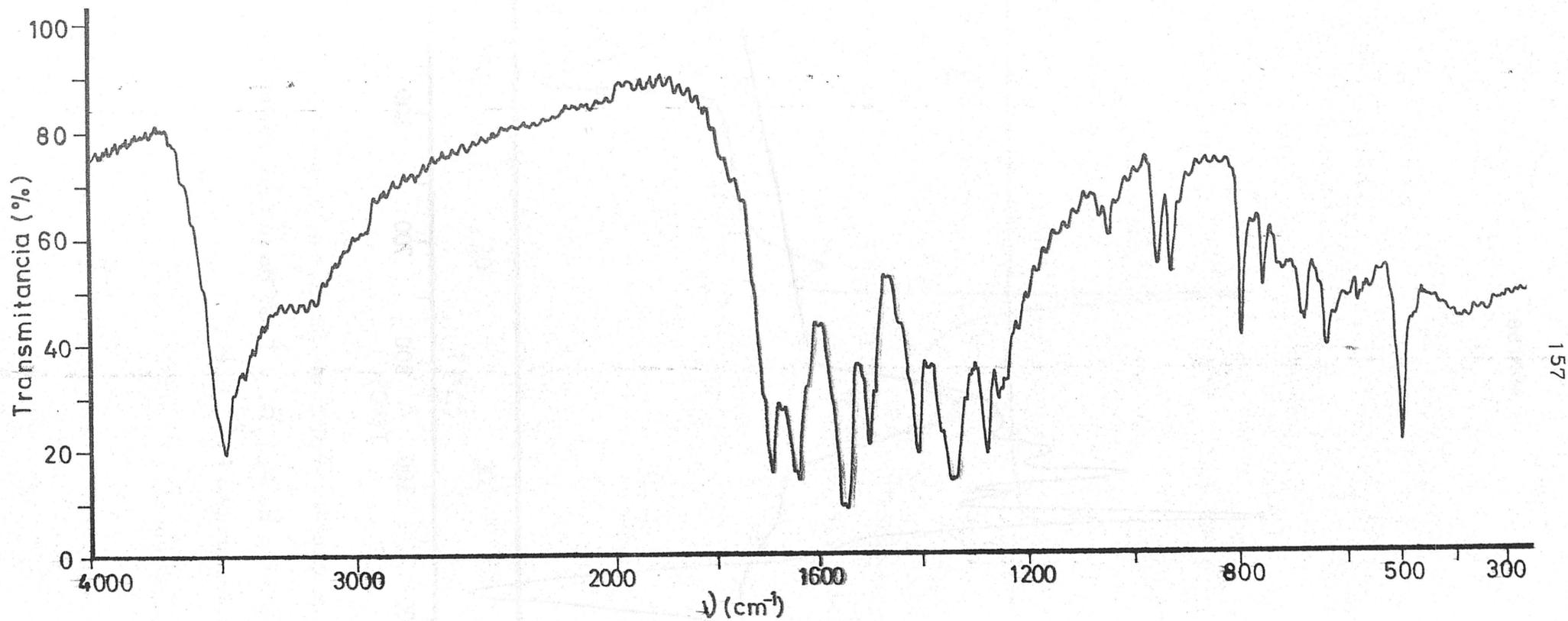


FIGURA 4.76.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida aislada del sistema acuoso $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$.

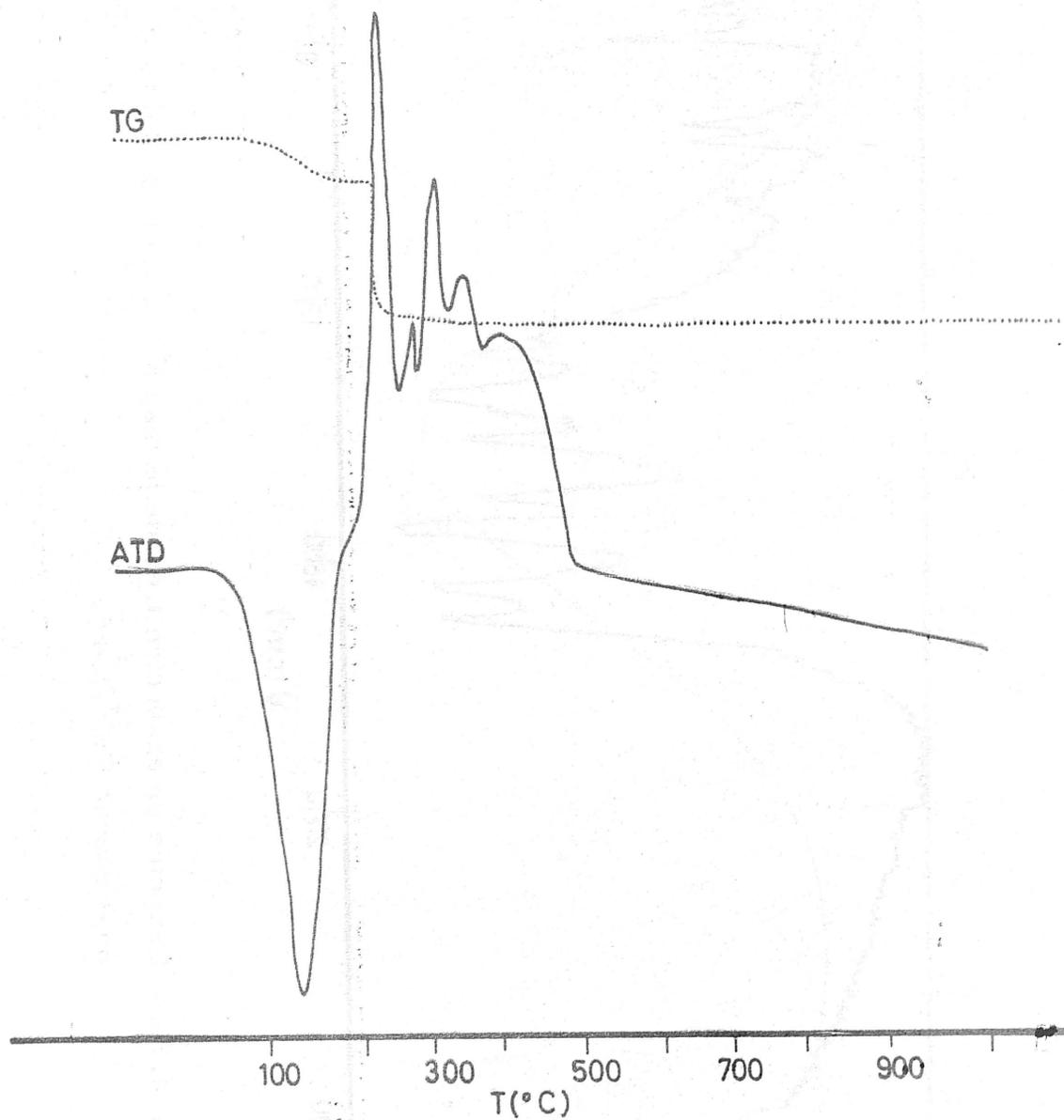


FIGURA 4.77.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida aislada del sistema acuoso $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$.

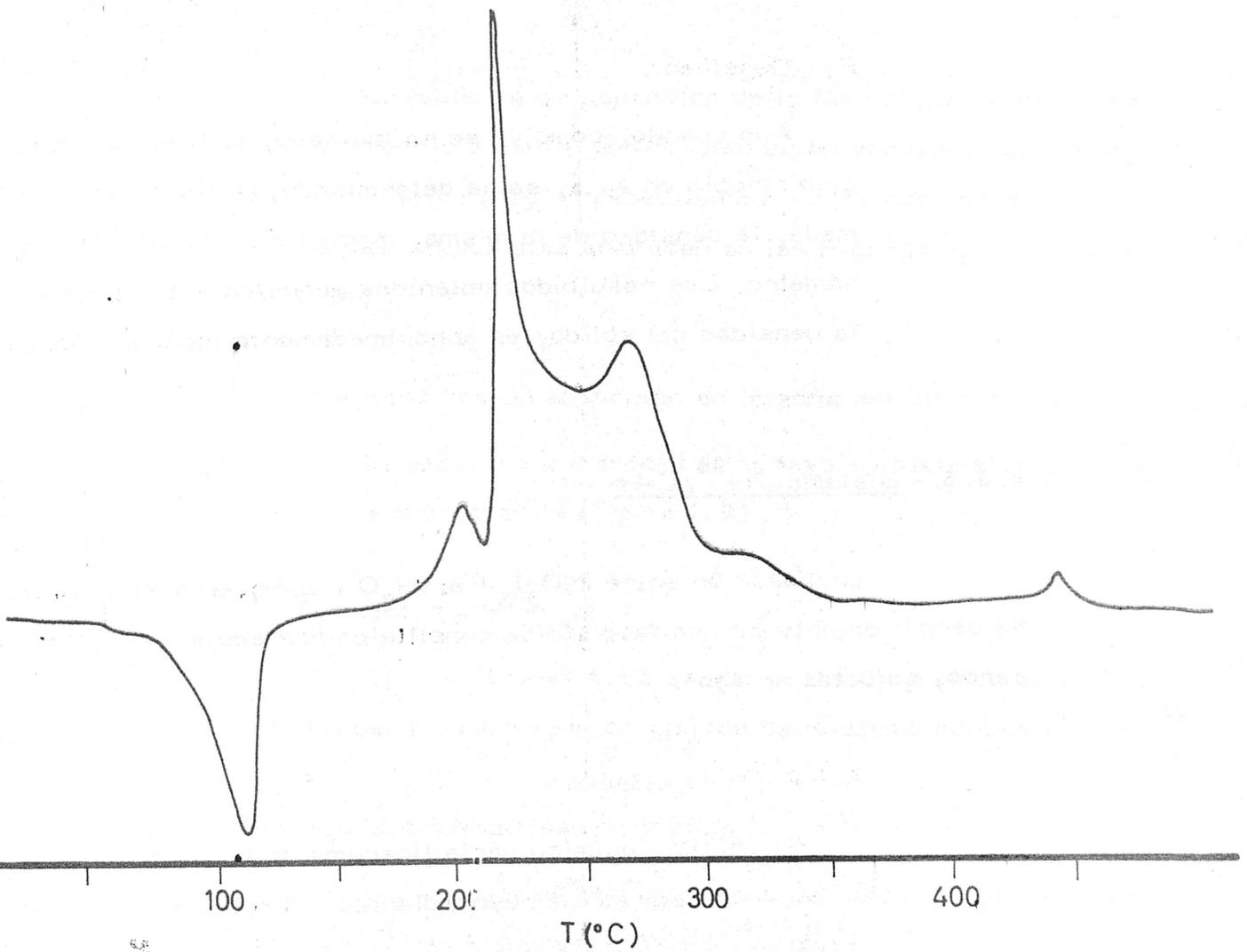


FIGURA 4.78.- Diagrama de C.D.S. de la fase sólida aislada del sistema -
acuoso Fe^{2+}/H .

E. - Susceptibilidad magnética.

La susceptibilidad magnética de la fase sólida objeto de estudio es :

$$\chi = 7'501 \cdot 10^{-6} \text{ u. c. g. s. g}^{-1}$$

F. - Densidad .

Aun cuando, como ya se ha indicado, la fase sólida es algo soluble en agua, se ha determinado; en forma aproximada, la densidad de la misma, mediante el método del picnómetro. Los resultados obtenidos permiten establecer que la densidad del sólido, es aproximadamente igual a $1'4 \text{ g/cm}^3$.

4.3.5. - Sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$

La reacción entre $(\text{NO}_3)_3 \text{Fe} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y L-H, en medio acuoso, ha permitido obtener una fase sólida constituida por agujas de color pardo, solubles en agua.

A. - Análisis químico.

El análisis químico varía ligeramente de unas muestras a otras. Los valores correspondientes a las dos muestras límites son :

	<u>Muestra I</u>	<u>Muestra II</u>	<u>Valores medios</u>
C =	34'40 %	35'84 %	35'12 %
H =	4'34 %	4'49 %	4'42 %
N =	19'67 %	21'28 %	20'48 %
Fe^{3+} =	0'51 %	0'49 %	0'50 %
O(por diferencia)...	41'08 %	37'90 %	39'48 %

La muestra I presentaba una intensa coloración parda, mientras que la coloración de la muestra II era menos intensa.

B.- Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible.

El espectro de absorción de la fase sólida aislada se ha obtenido a partir de una disolución acuosa de concentración 0'02g/l y 2g/l respectivamente; las correspondientes curvas espectrales aparecen en las Figuras 4.79, 4.80 y 4.81.

C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo.

El espectro infrarrojo de la fase sólida aislada, se ha representado en la Figura 4.82.

D.- Estudio térmico.

En las Figuras 4.83 aparecen los diagramas de ATD y TG de la especie sólida aislada del sistema acuoso L-H/Fe³⁺.

E.- Susceptibilidad magnética.

La susceptibilidad magnética de la fase sólida aislada del sistema acuoso L-H/Fe³⁺ es :

$$\chi = -0'421 \cdot 10^{-6} \text{ u.c.g.s.g}^{-1}$$

4.3.6.- Sistema Co²⁺/L-H

La reacción entre $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y L-H en medio acuoso ha originado la formación de una fase sólida constituida por microcristales de color rojo oscuro, poco solubles en agua.

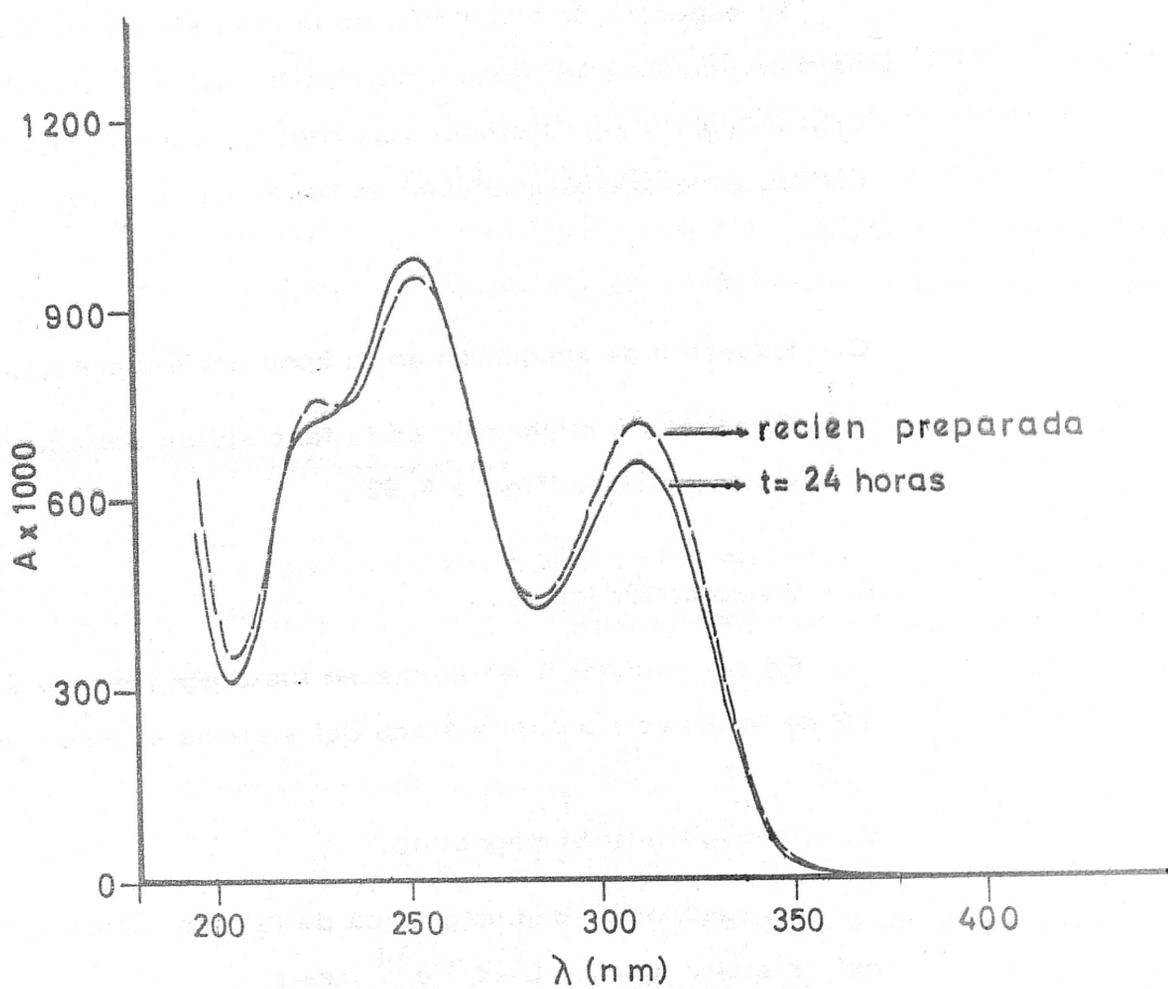


FIGURA 4.79.- Variación con el tiempo del espectro de absorción en la zona ultravioleta, de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$.

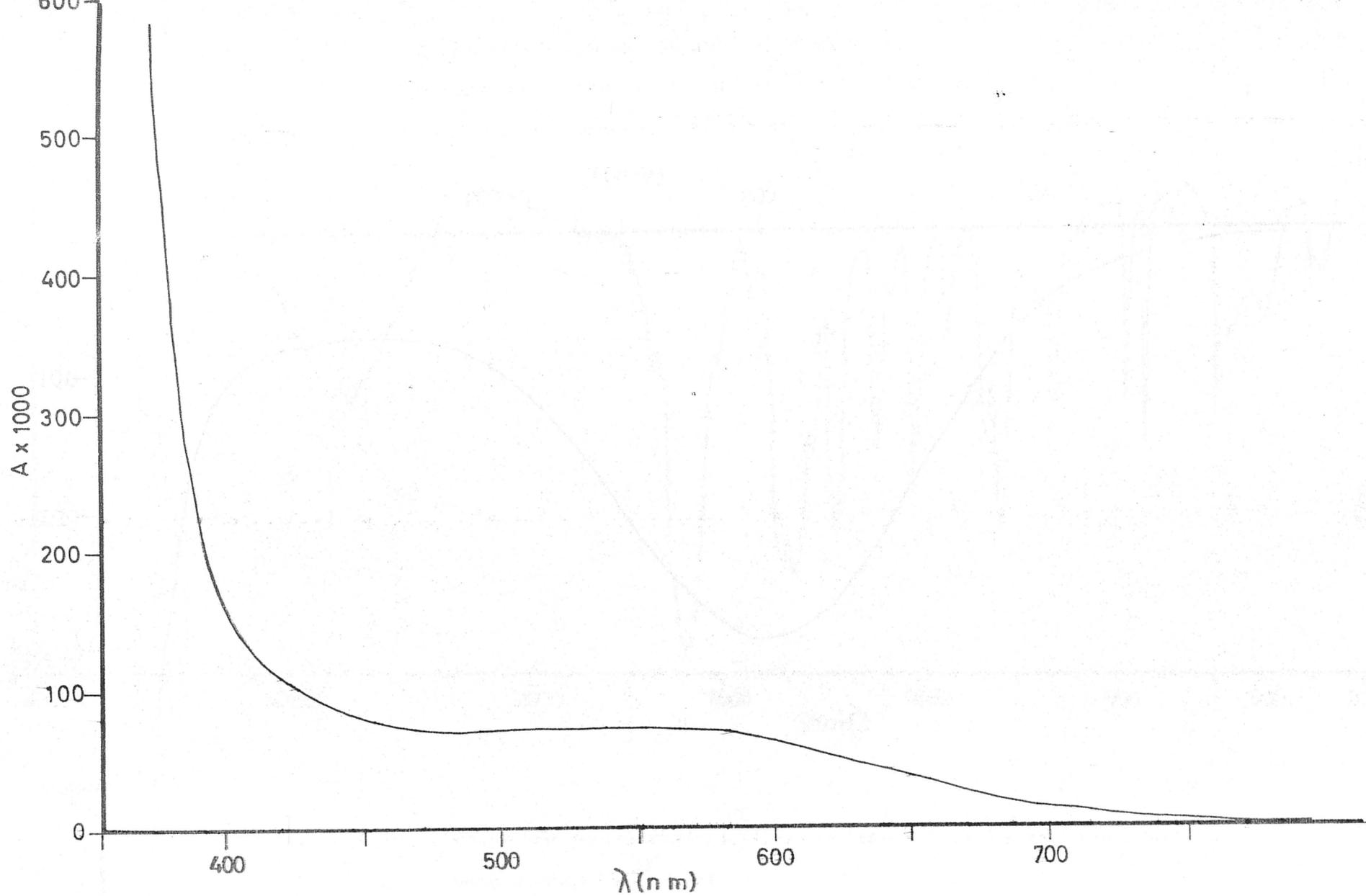


FIGURA 4.80.- Espectro de absorción en la zona visible, de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ (Medida recién preparada, disolución rosa).

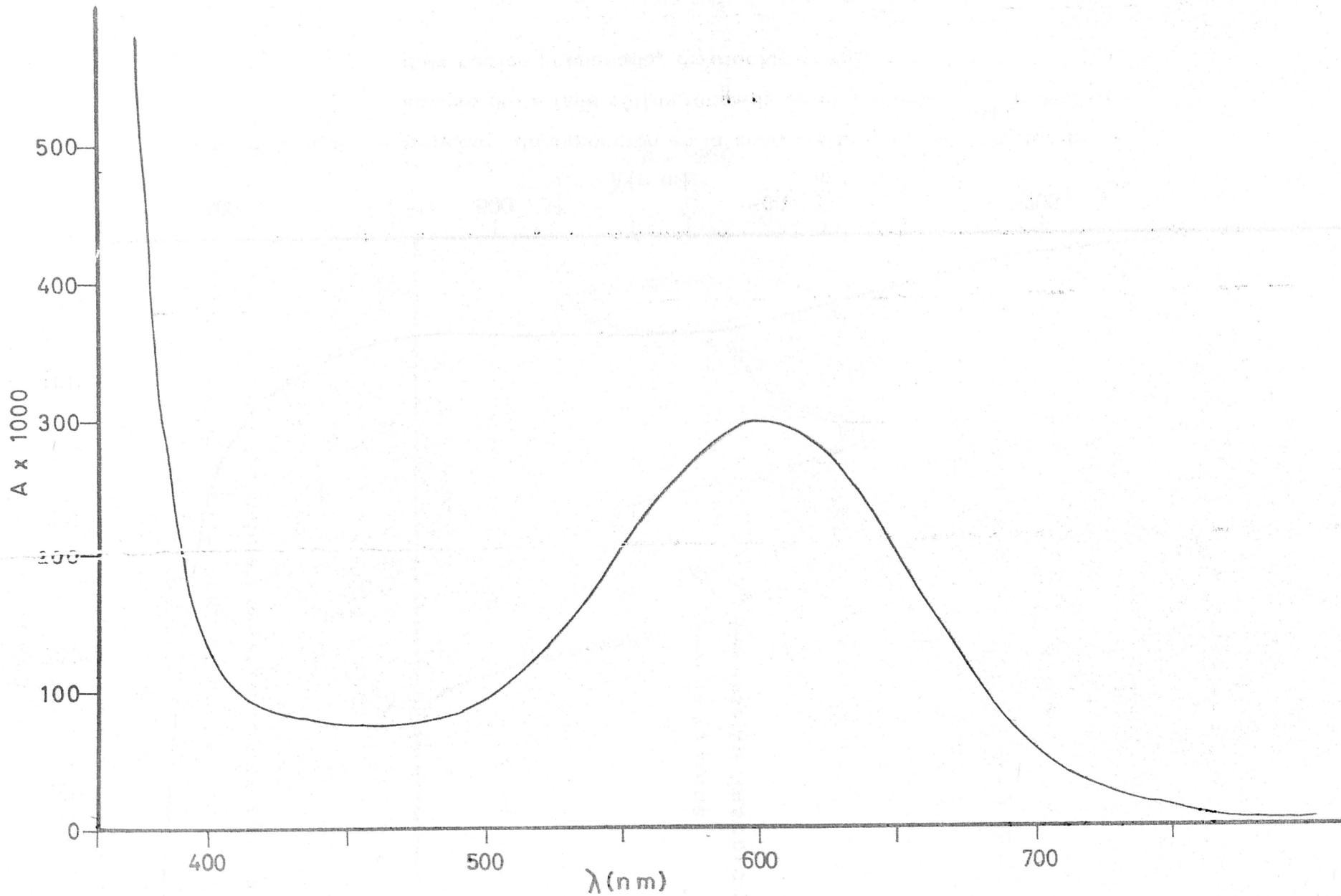


FIGURA 4.81.- Espectro de absorción en la zona visible, de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ (Medida a las 24 horas, disolución azul) .

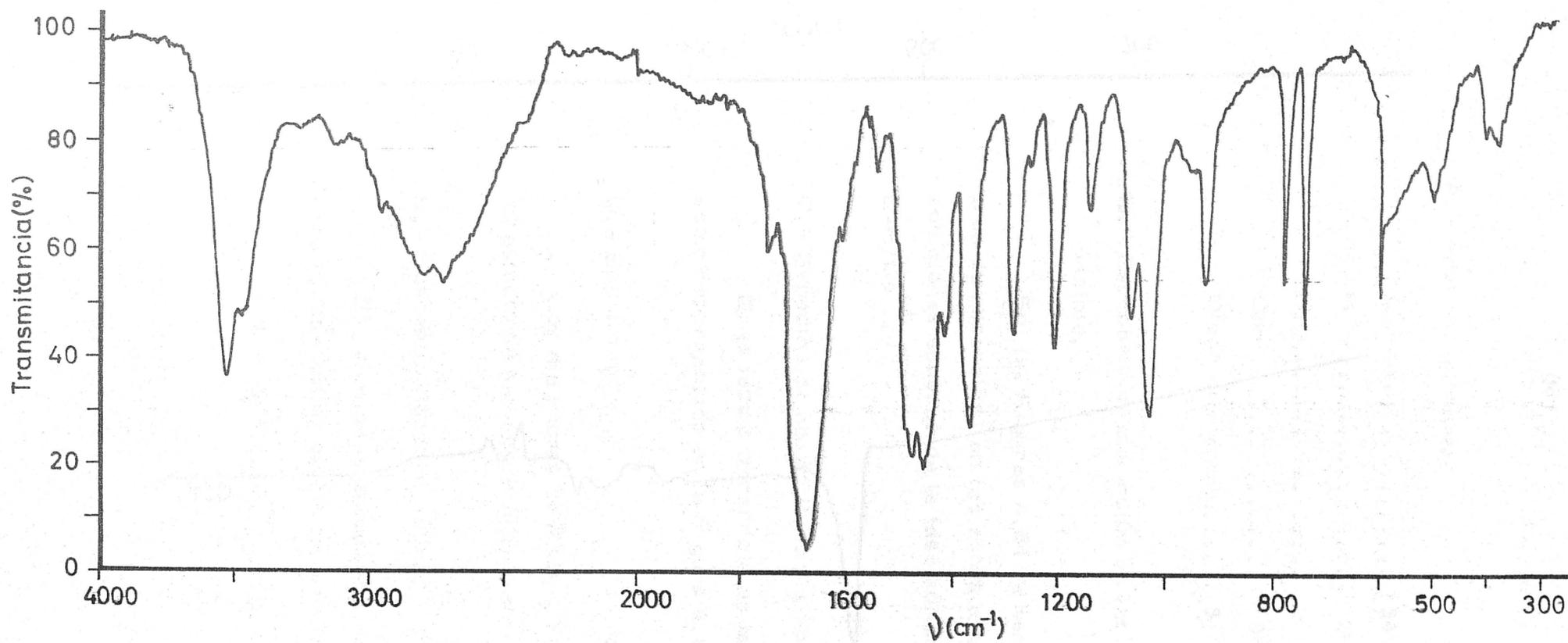


FIGURA 4.82.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida aislada del sistema acuoso Fe^{3+} /L-H.

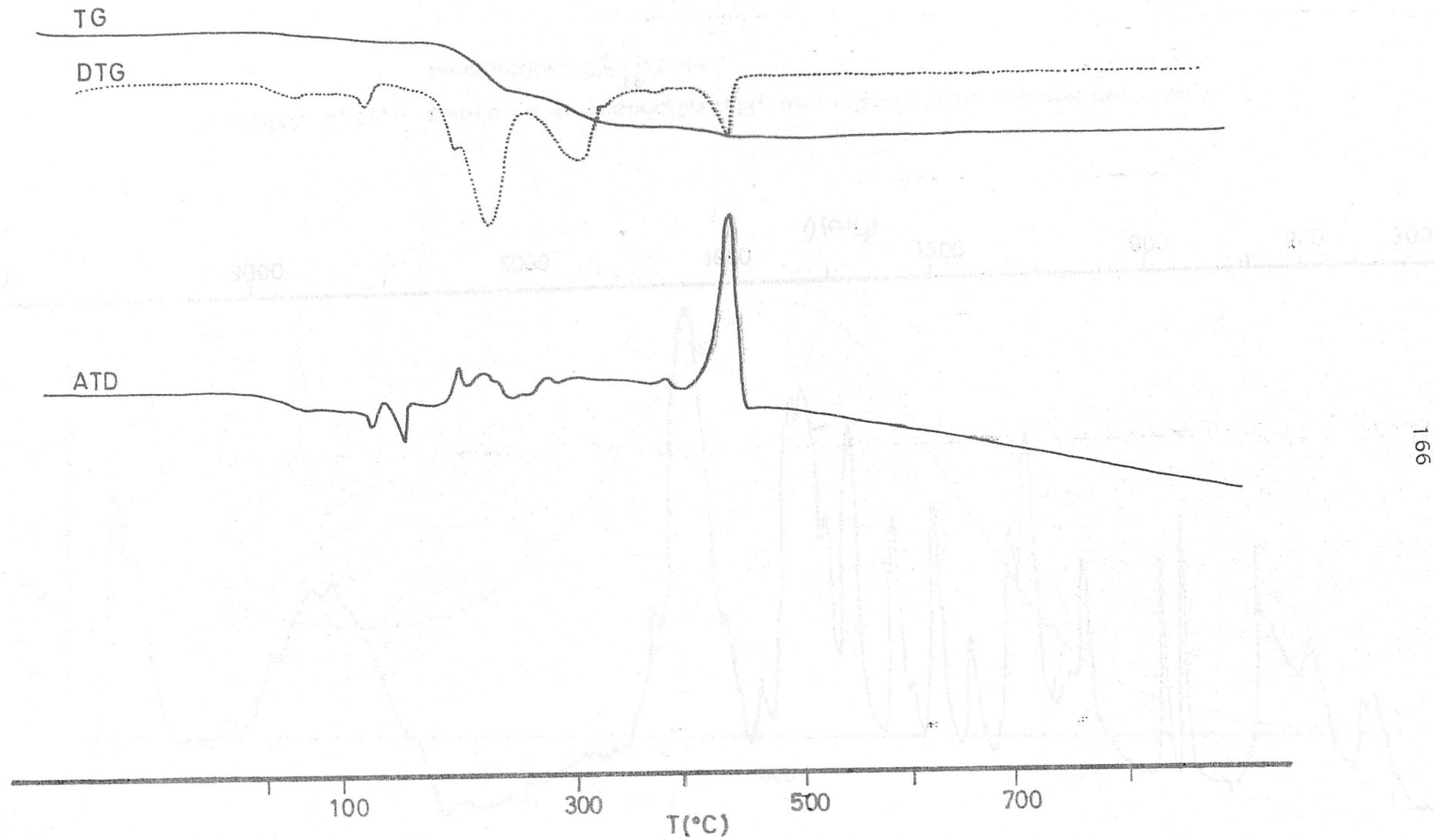


FIGURA 4.83.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida aislada del sistema acuoso $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$.

A. - Análisis químico.

C =	34'87 %
H =	2'98 %
N =	20'59 %
Co =	9'63 %
O(por diferencia).....	31'93 %

B. - Espectros de absorción en las zonas ultravioleta y visible.

En las Figuras 4.84 se han recogido los espectros de absorción, en las zonas u.v y visible, de las disoluciones acuosas de la fase sólida aislada del sistema L-H/Co²⁺.

C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo.

El espectro infrarrojo de la fase sólida en estudio, se ha representado en la Figura 4.85.

D. - Estudio térmico.

Los diagramas de ATD , TG y CDS de la fase - en estudio se han representado en las Figuras 4.86 y 4.87.

E. - Susceptibilidad magnética.

El valor de la susceptibilidad magnética encontrado para la fase sólida objeto de estudio ha sido:

$$\chi = -2'512 \cdot 10^{-6} \text{ u.c.g.s.g}^{-1}$$

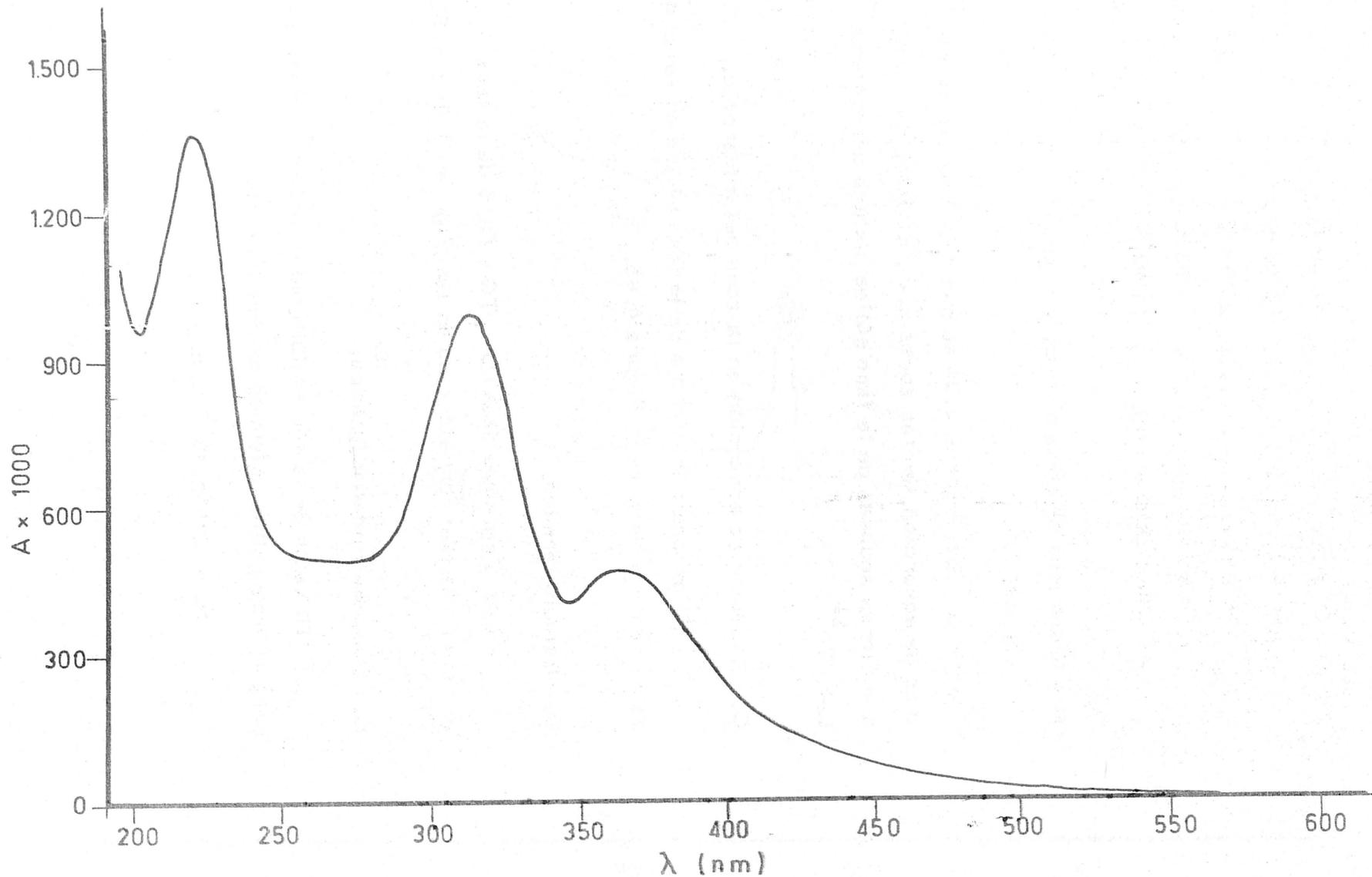


FIGURA 4.84.- Espectro de absorción en la zona visible-ultravioleta, de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$.

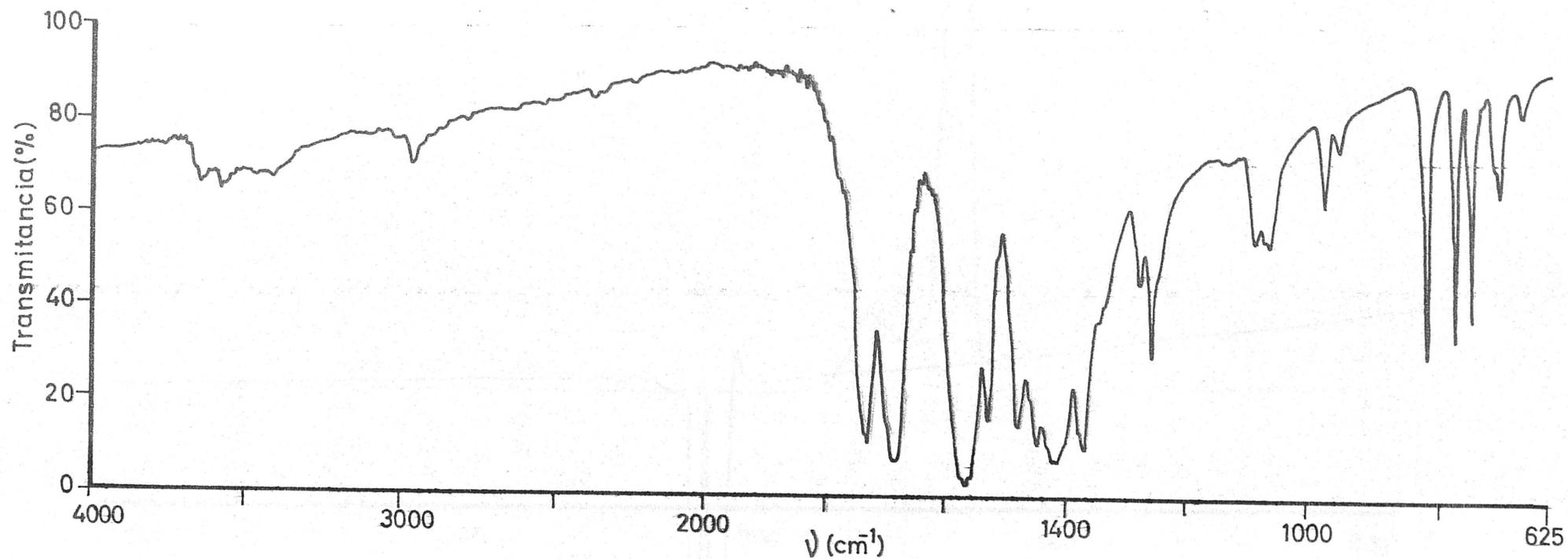


FIGURA 4.85. Espectro de absorción I.R. de la fase sólida aislada del sistema acuoso $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$.

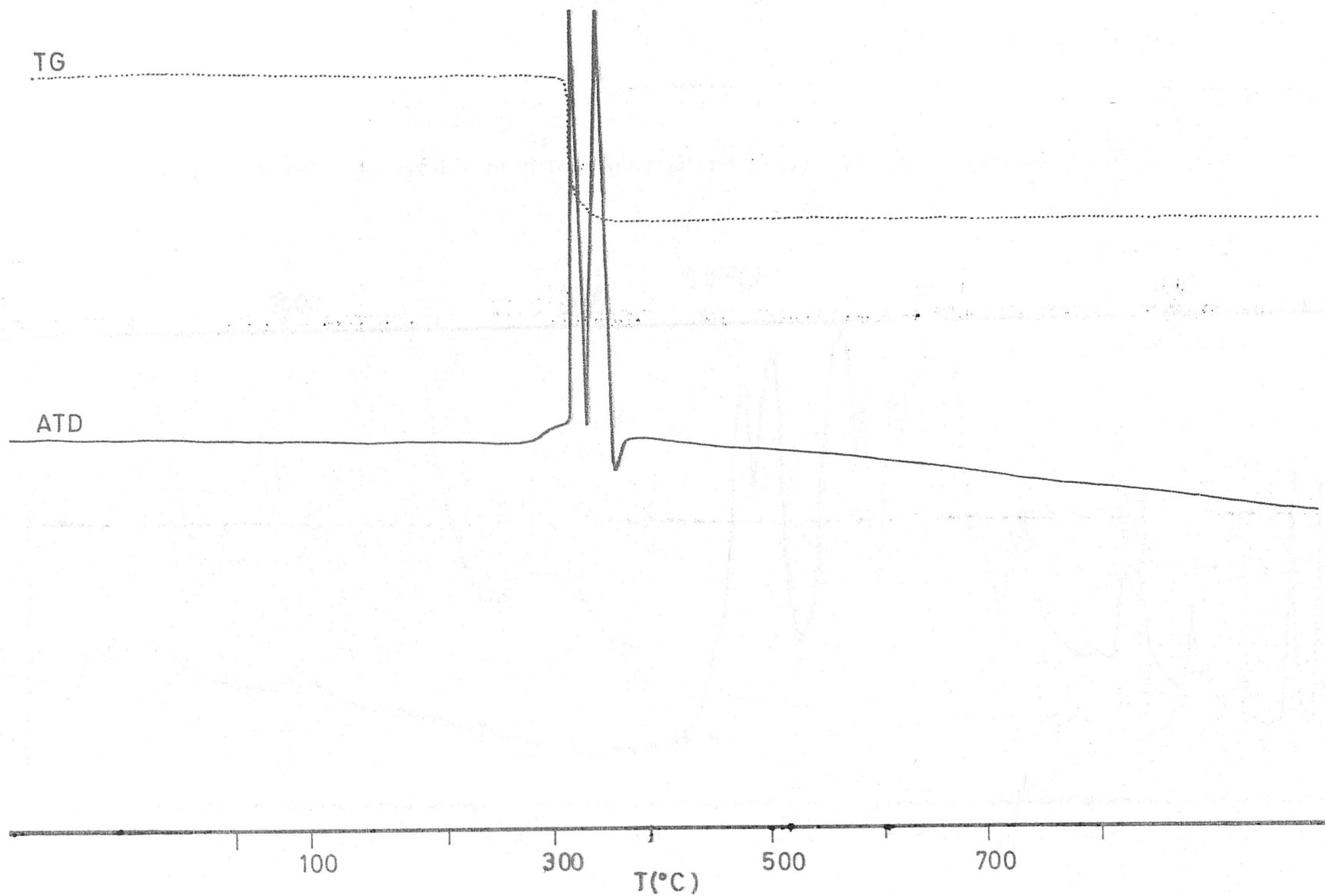


FIGURA 4.86.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida aisladas del sistema acuoso $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$.

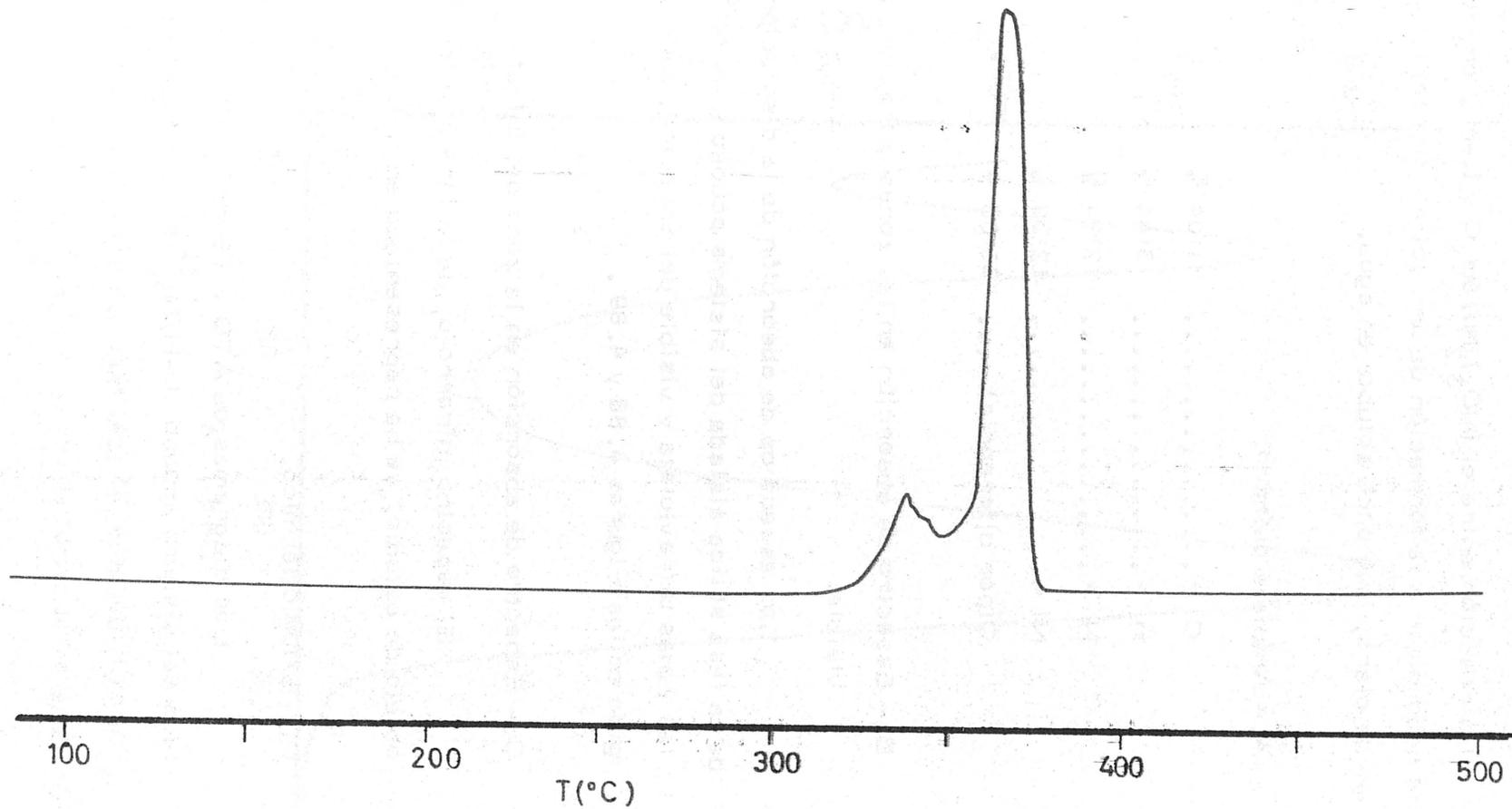


FIGURA 4.87.- Diagrama de C.D.S. de la fase sólida aislada del sistema - acuoso $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$.

4.3.7. - Sistema Ni²⁺/L-H

La reacción entre el $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y L-H, en medio acuoso, ha dado lugar a la formación de un sólido microcristalino de color verde claro, muy poco soluble en agua.

A. - Análisis químico.

C =	31'04 %
H =	3'44 %
N =	17'94 %
Ni =	12'50 %
O(por diferencia).....	35'08 %

B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible.

Los espectros de absorción de la disolución acuosa, de la fase sólida aislada del sistema acuoso L-H/Ni²⁺ en las zonas ultravioleta y visible del espectro, se han recogido en las Figuras 4.88 y 4.89.

C. - Espectro de absorción en la zona del infrarrojo.

El espectro infrarrojo, de la fase sólida aislada objeto de estudio, se ha representado en la Figura 4.90.

D. - Estudio térmico.

Los diagramas de ATD y TG de la fase sólida aislada del sistema acuoso L-H/Ni²⁺ se han representado en las Figuras 4.91 y 4.92.

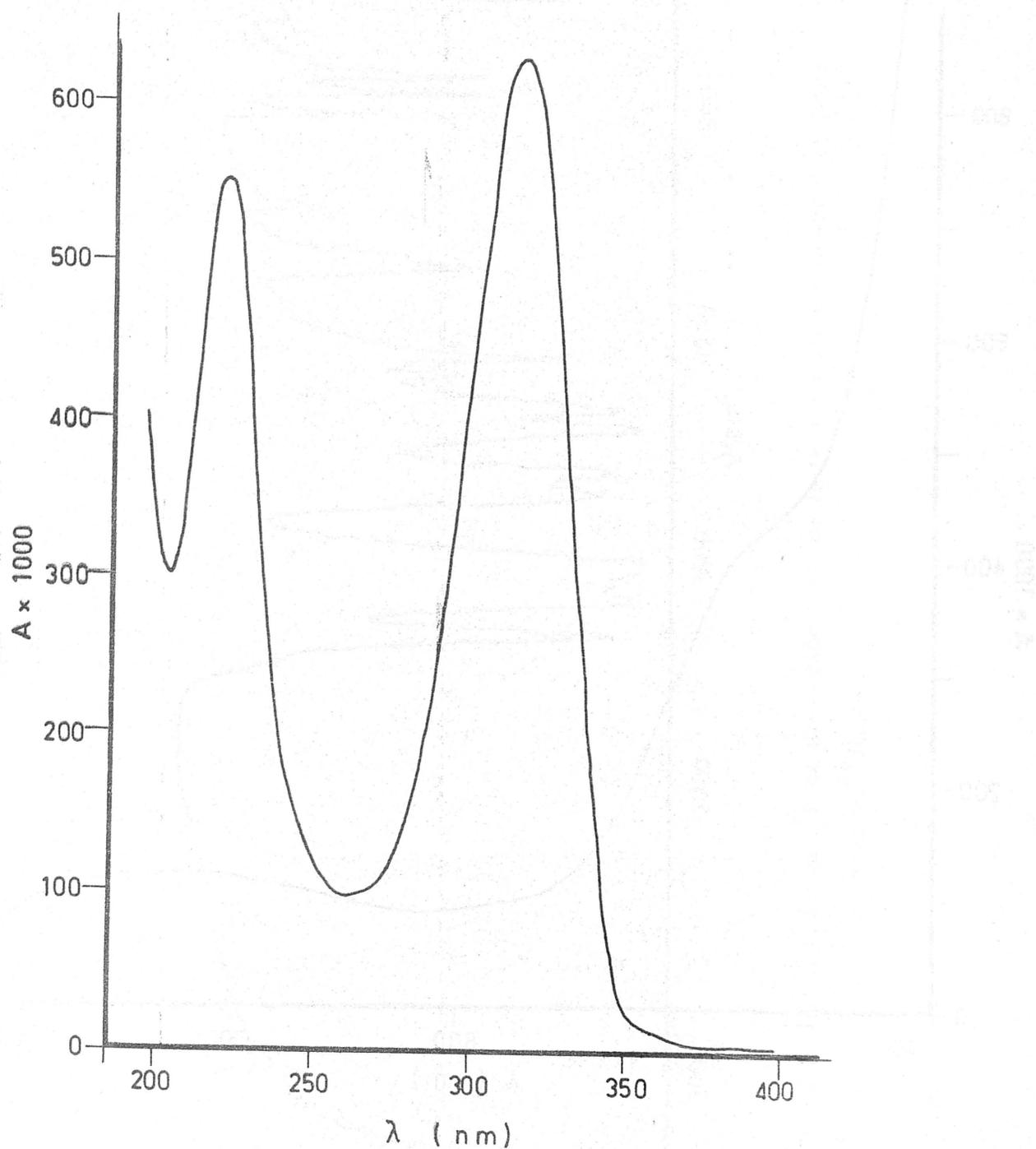


FIGURA 4.88.- Espectro de absorción en la zona ultravioleta, de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$.

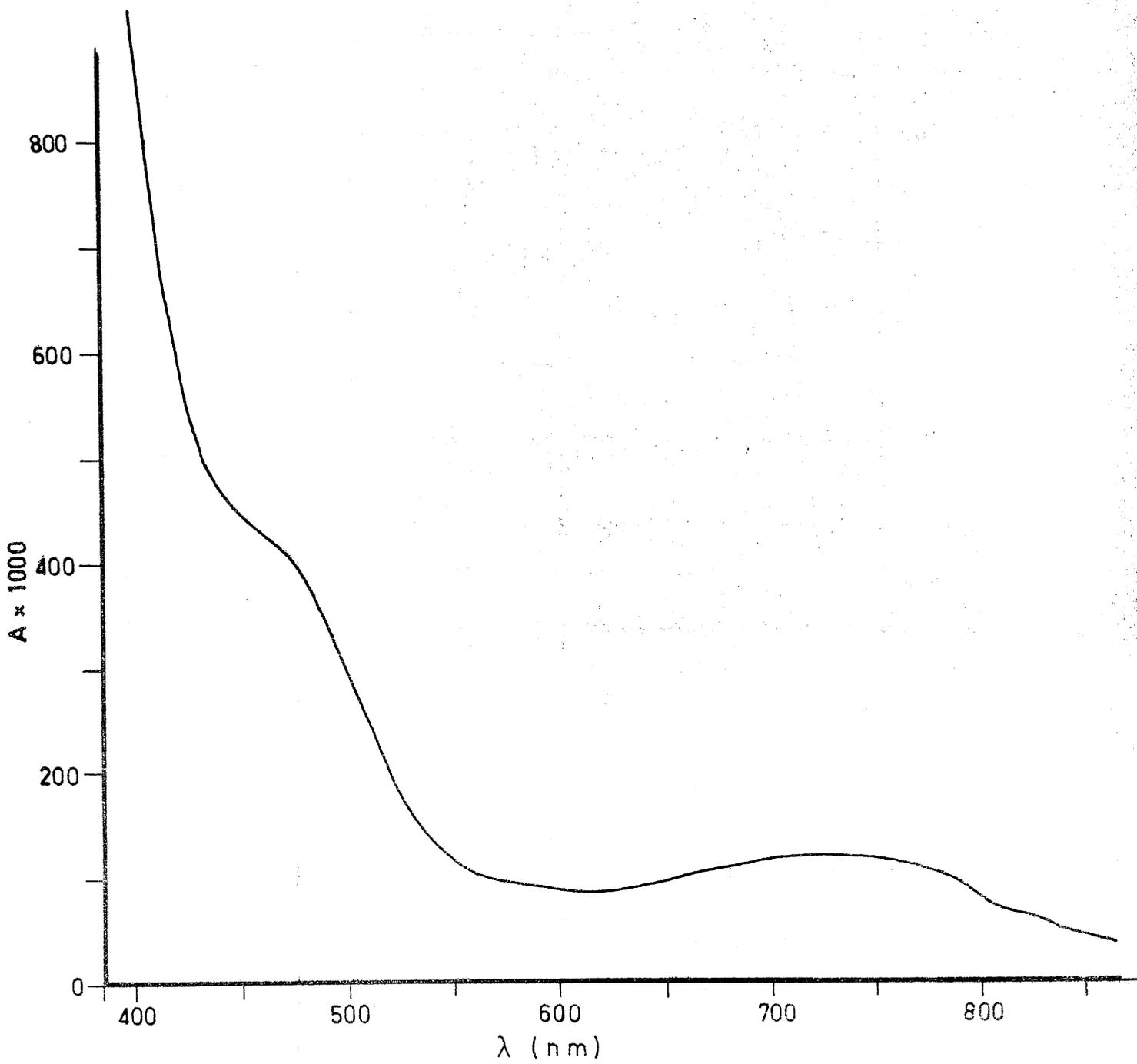
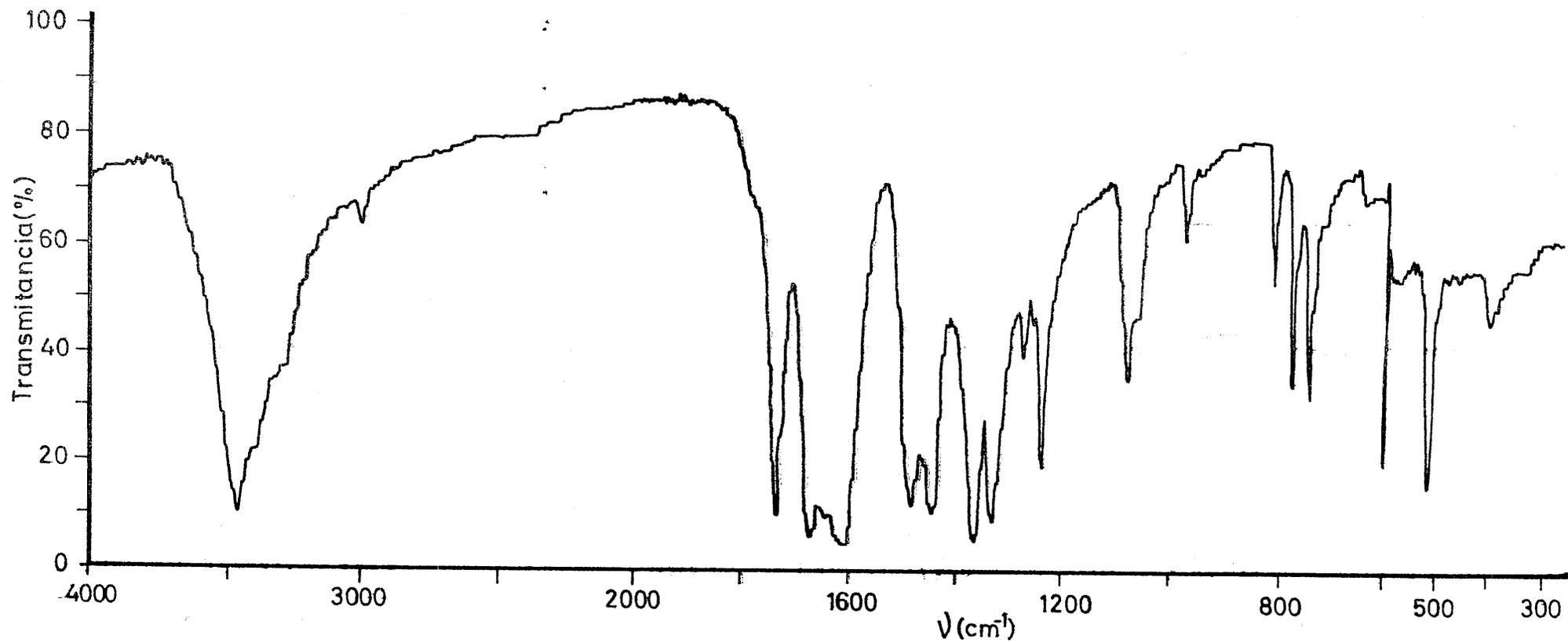


FIGURA 4.89.- Espectro de absorción en la zona visible, de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$.



175

FIGURA 4.90.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida aislada del sistema acuoso $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$.

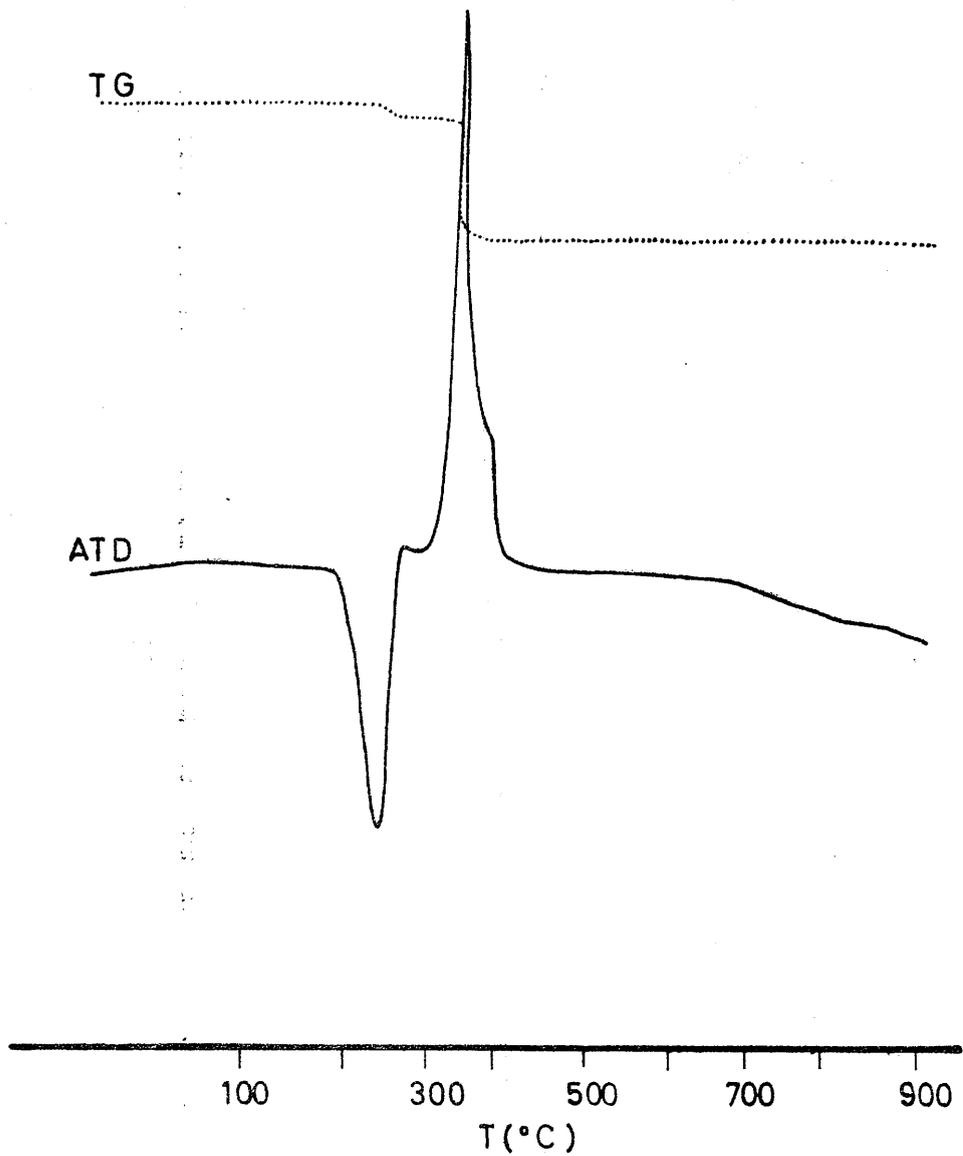


FIGURA 4.91.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase sólida aislada del sistema acuoso $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$.

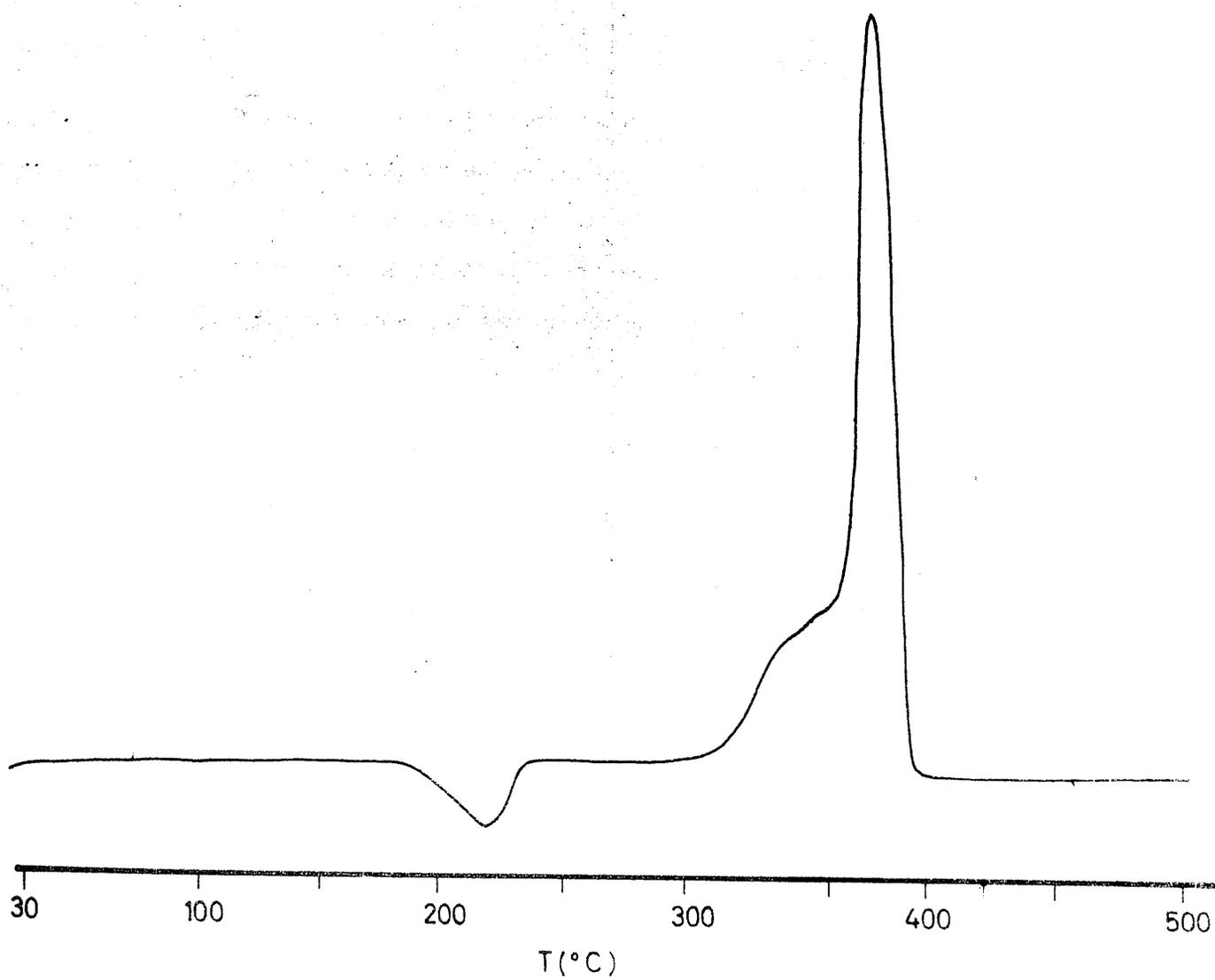


FIGURA 4.92.- Diagrama de C.D.S. de la fase sólida aislada del sistema - acuoso Ni^{2+} /L-H.

E. - Susceptibilidad magnética.

La medida de la susceptibilidad magnética dió para la fase sólida objeto de estudio, un valor de :

$$\chi = 81504 \cdot 10^{-6} \text{ u.c.g.s.g}^{-1}$$

F. - Densidad.

Aun cuando, como ya se ha indicado, la fase sólida es algo soluble en agua, se ha determinado, en forma aproximada, la densidad de la misma, mediante el método del picnómetro. Los resultados obtenidos permiten establecer que la densidad del sólido es, aproximadamente igual a 1.17 g/cm^3 .

4.3.8. - Sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$

La reacción entre el $(\text{NO}_3)_2 \text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y L-H, en medio acuoso, conduce a la formación de cristales verde oscuros, algo solubles en agua.

A. - Análisis químico.

C =	30.41 %
H =	3.36 %
N =	17.86 %
Cu =	13.35 %
O (por diferencia)....	35.02 %

B. - Espectro de absorción en las zonas ultravioleta y visible.

En las Figuras 4.93 y 4.94 se han representado

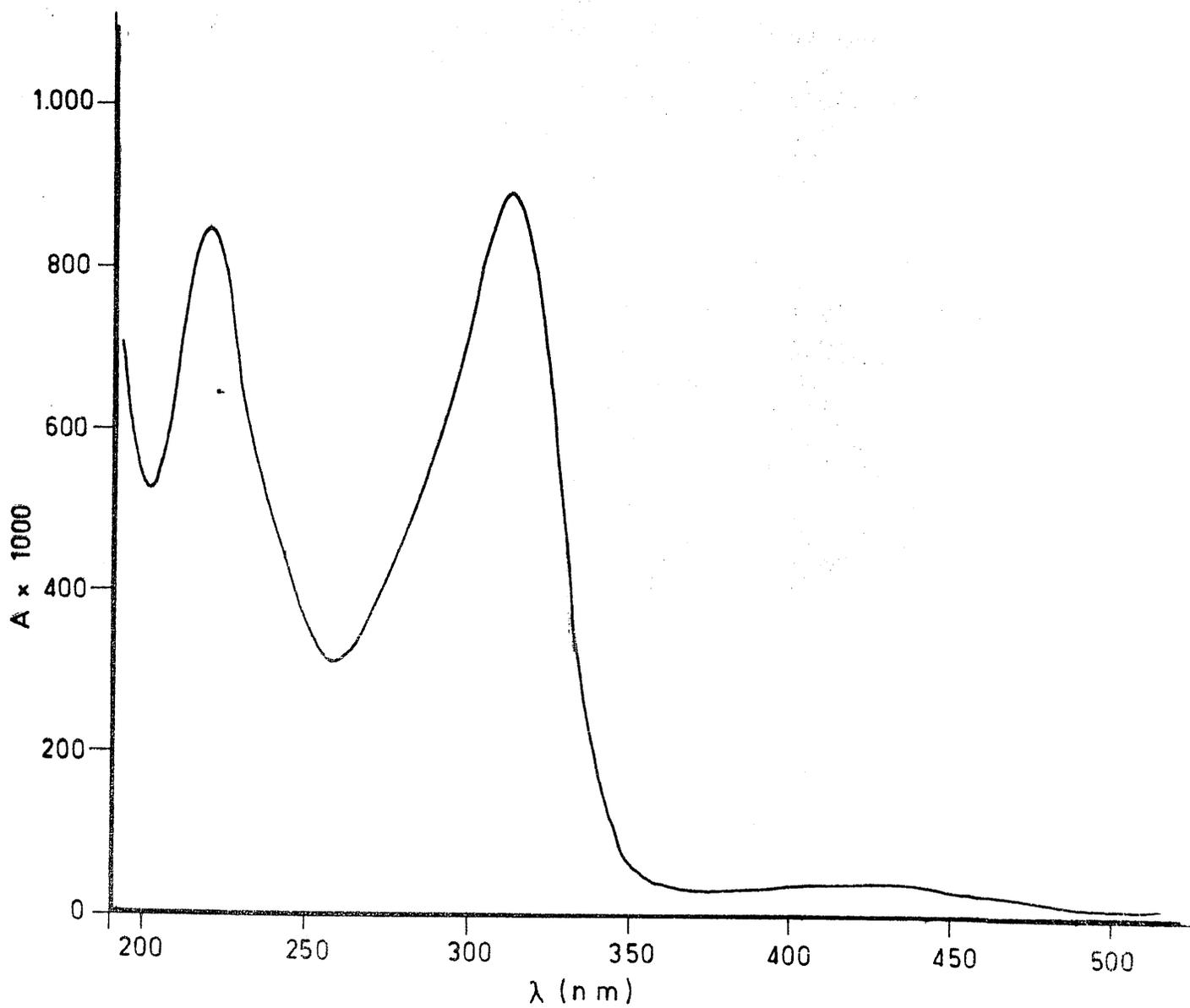


FIGURA 4.93.- Espectro de absorción en la zona ultravioleta, de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}_2$.

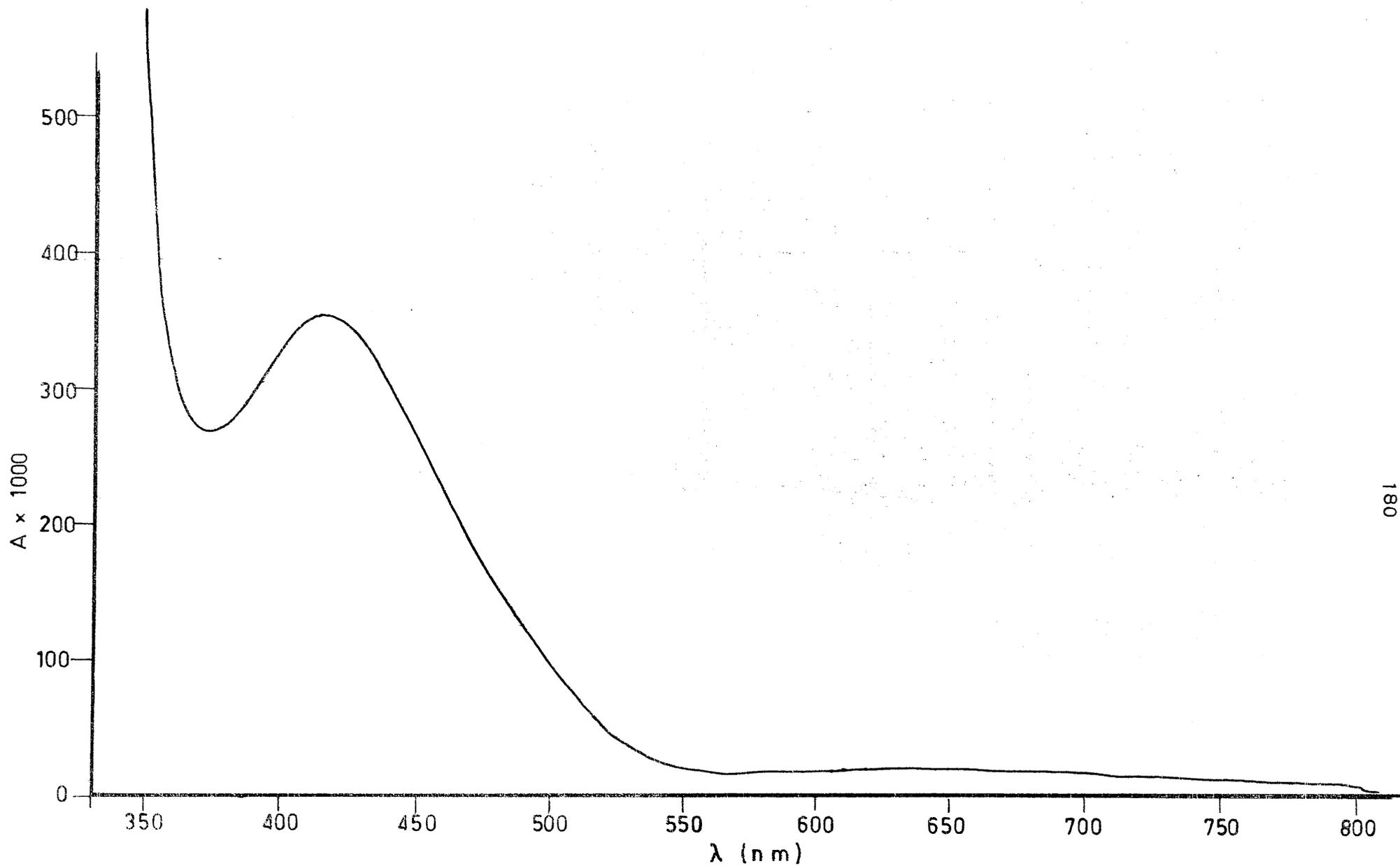


FIGURA 4.94. - Espectro de absorción en la zona visible de una disolución acuosa de la fase sólida formada en el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$.

los espectros de absorción, en las zonas ultravioleta y visible de la fase sólida aislada del sistema acuoso L-H/Cu²⁺.

C.- Espectro de absorción en la zona del infrarrojo.

En la Figura 4.95 se ha representado el espectro I.R. de la fase sólida objeto de estudio.

D.- Estudio térmico.

Los diagramas de ATD y TG de la fase que se estudia en este apartado se han representado en las Figuras 4.96 y 4.97.

E.- Susceptibilidad magnética.

La susceptibilidad magnética de la fase sólida objeto de estudio es :

$$\chi = 21866 \cdot 10^{-6} \text{ u.c.g.s.g}^{-1}$$

F.- Densidad.

La densidad picnométrica del sólido aislado en el sistema acuoso L-H/Cu²⁺ es :

$$d = 118 \text{ g/cm}^3$$

G.- Propiedades ópticas.

n_{β} = absorción

n_{α} = verde claro (coincide con la dirección del eje C)

$$2 V_p \approx 0$$

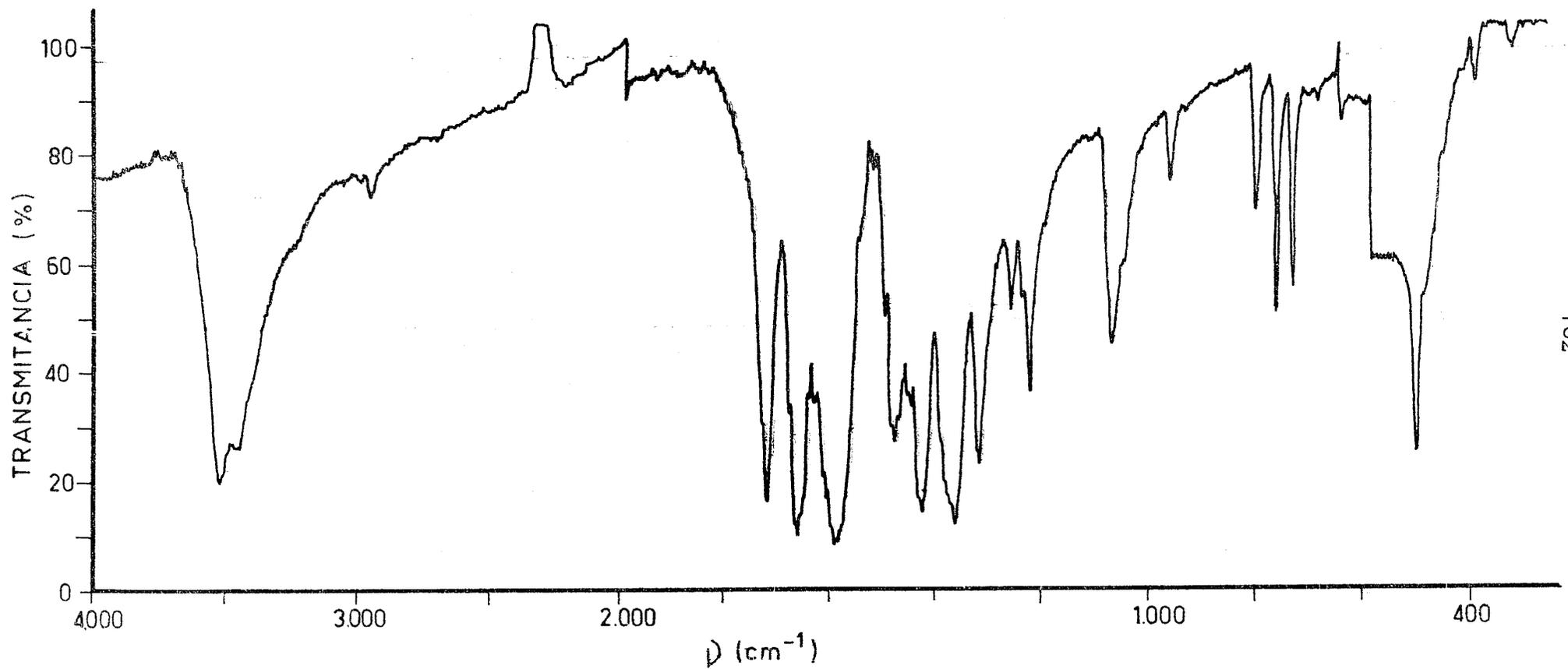


FIGURA 4.95.- Espectro de absorción I.R. de la fase sólida aislada del sistema acuoso Cu^{2+} /L-H.

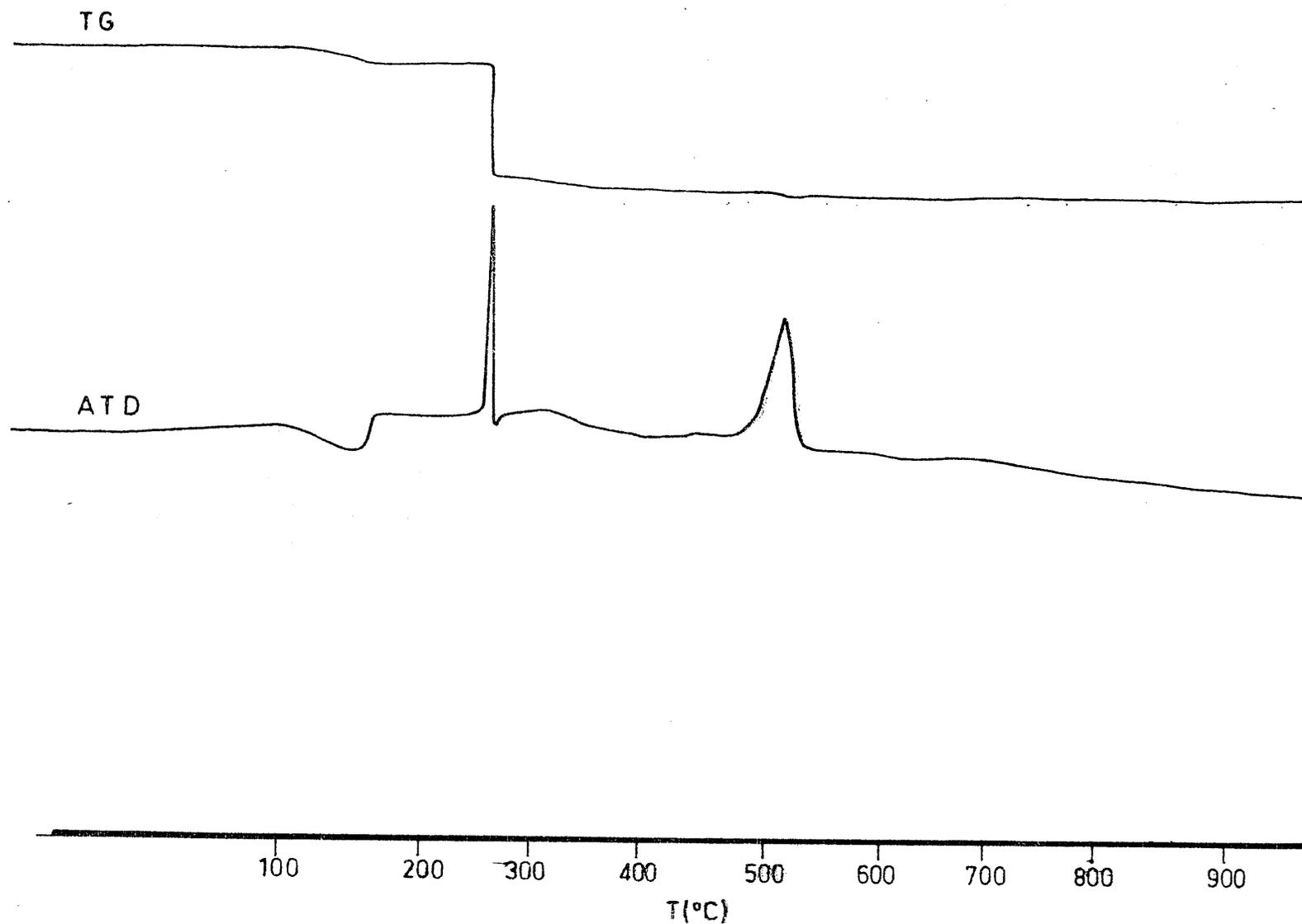


FIGURA 4,96.- Diagramas de A.T.D. y T.G. de la fase s6lida aislada del sistema acuoso $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$.

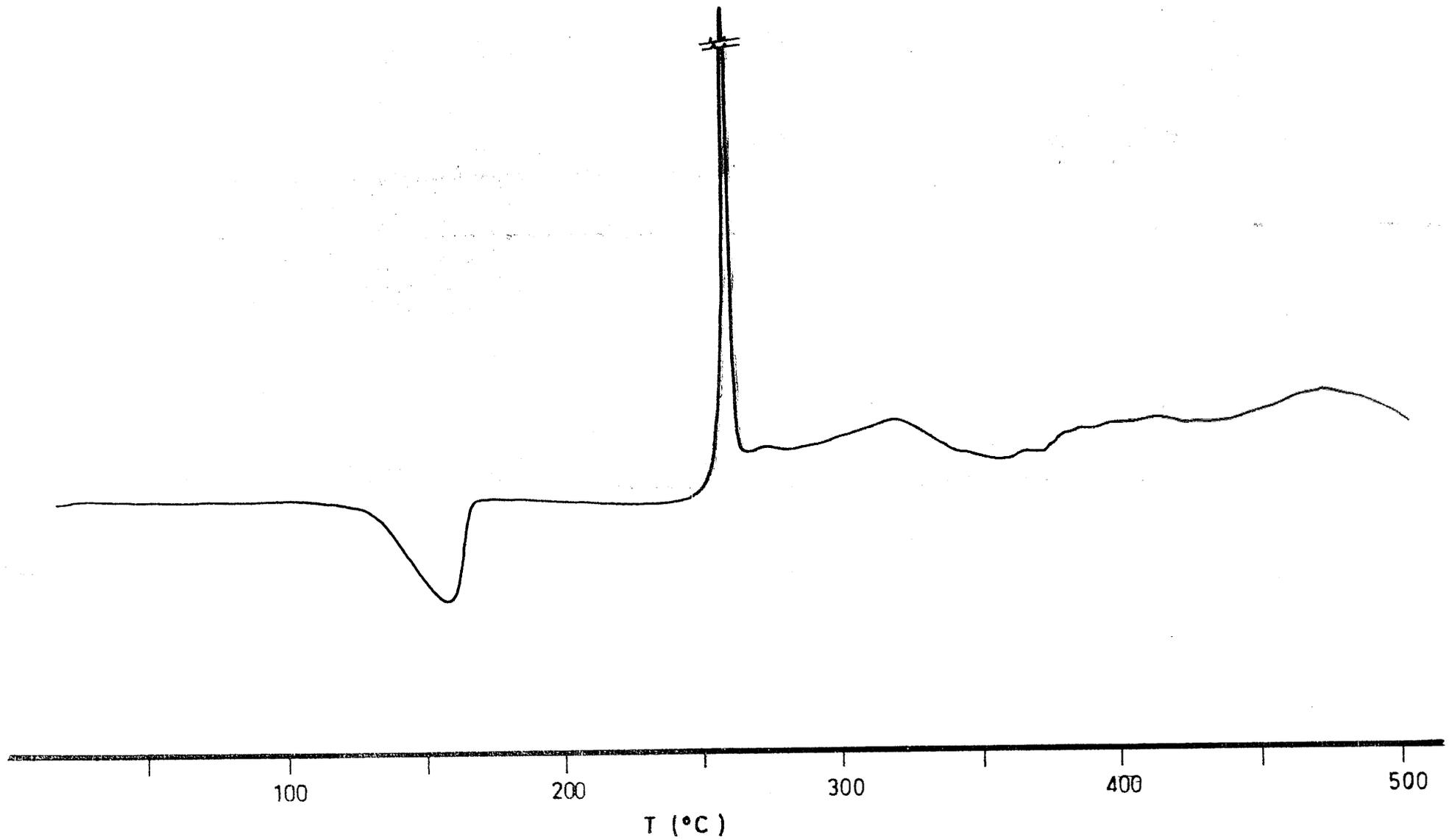


FIGURA 4.97.- Diagrama de C.D.S. de la fase sólida aislada del sistema acuoso $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$.

H.- Difracción de rayos X.

Siguiendo el método experimental descrito en el apartado 3.5.5 se han obtenido los diagramas de Weissenberg que se indican a continuación.

En la Figura 4.98 se ha representado el diagrama de Weissenberg del nivel cero (conteniendo a^{*} y c^{*}) mediante rayos X normales al eje b.

Los diagramas de Weissenberg obtenidos por el método de equi-inclinación de los demás niveles de difracción son los que se encuentran representados en las Figuras 4.99, 4.100 y 4.101.

Así mismo en la Figura 4.102 se ha representado el diagrama de Weissenberg del nivel cero (conteniendo a^{*} y c^{*}) mediante rayos X normales al eje a.

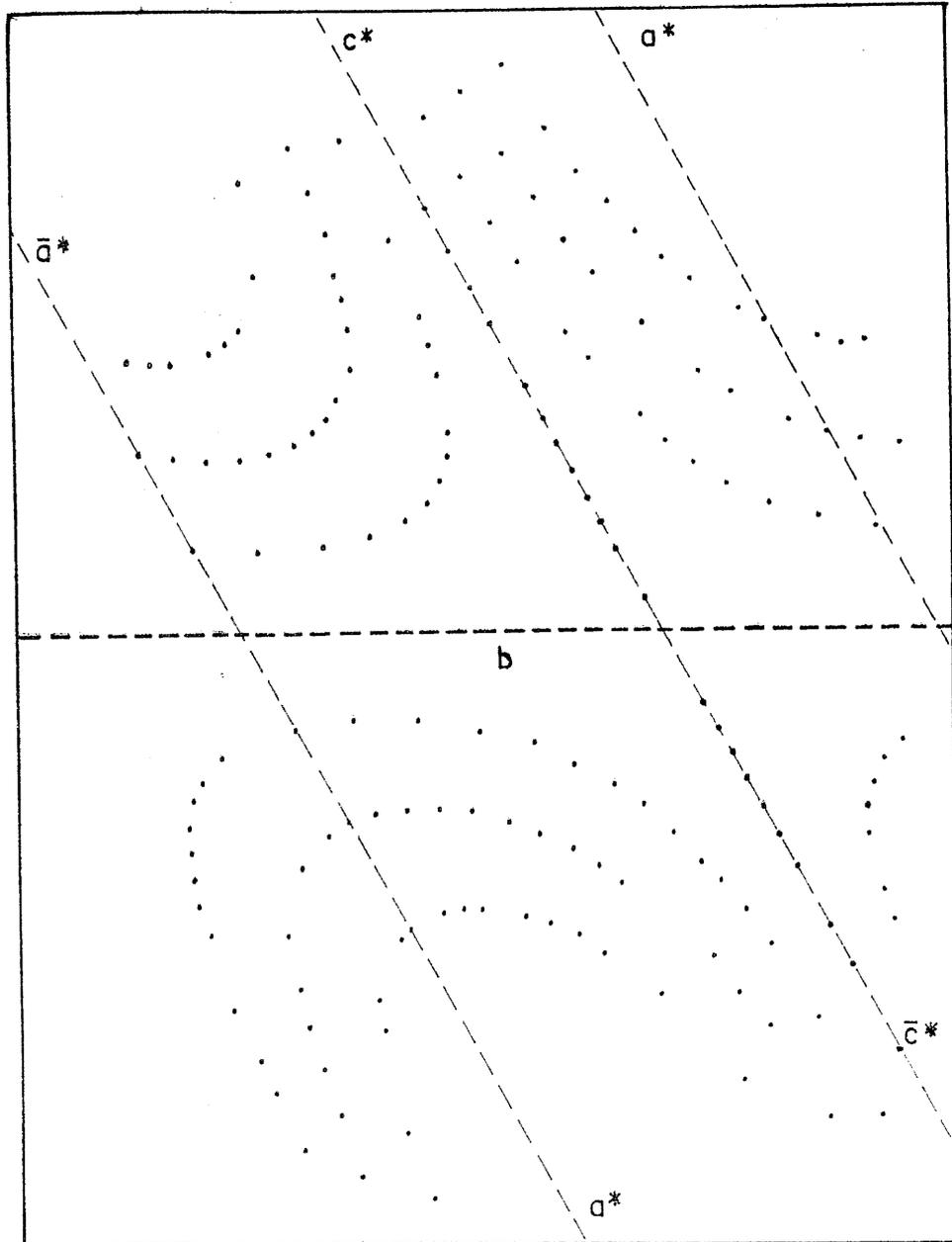


FIGURA 4.98.- Diagrama de Weissenberg del nivel cero de la especie compleja $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$. Contiene las reflexiones $(h\ 0\ l)$. El eje de giro del cristal coincide con \vec{b} .

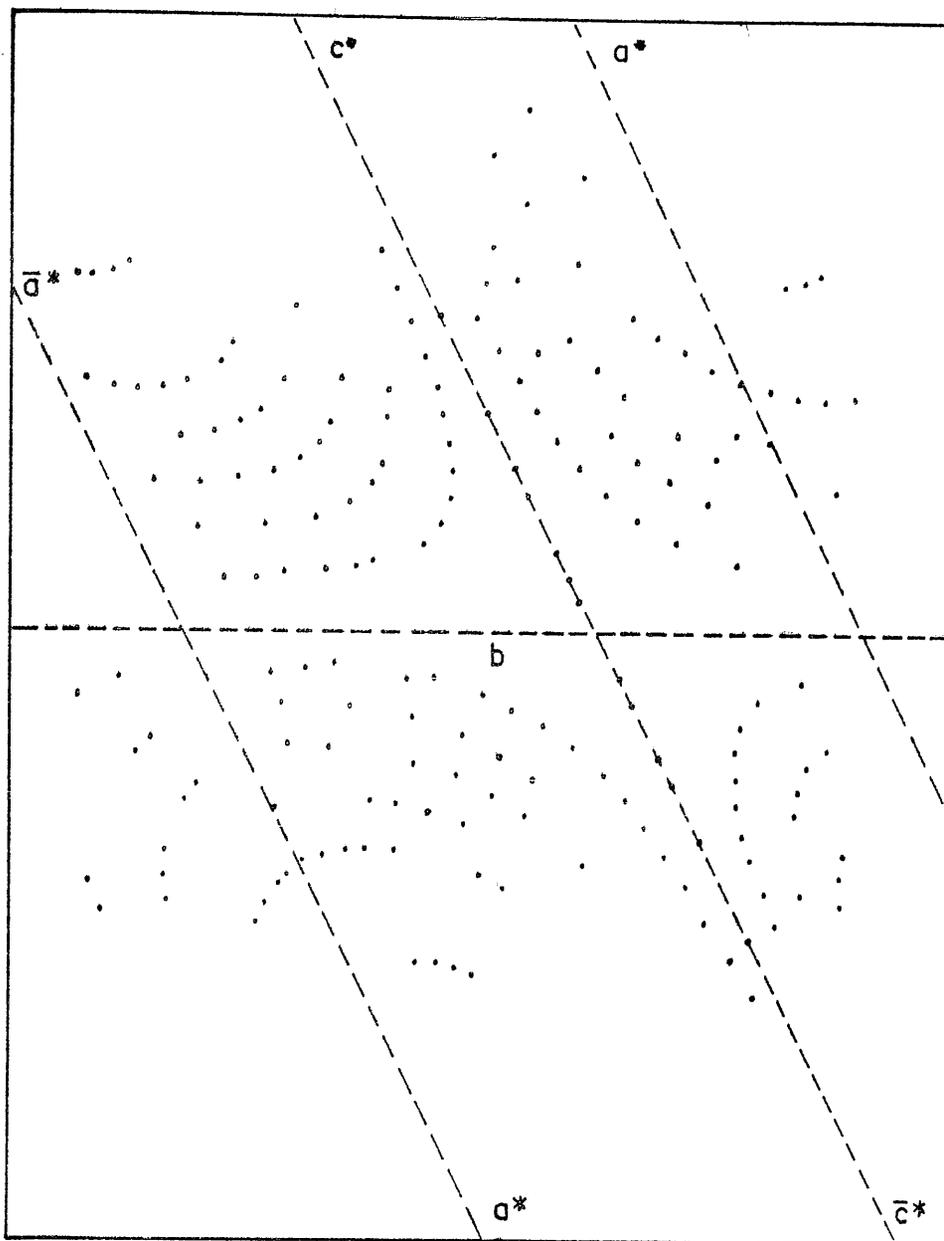


FIGURA 4.99.- Diagrama de Weissenberg del primer nivel de la especie compleja $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$. Obtenido por el método de equi-inclinación. Contiene las reflexiones $(h\ 1\ l)$. El eje de giro del cristal coincide con \vec{b} .

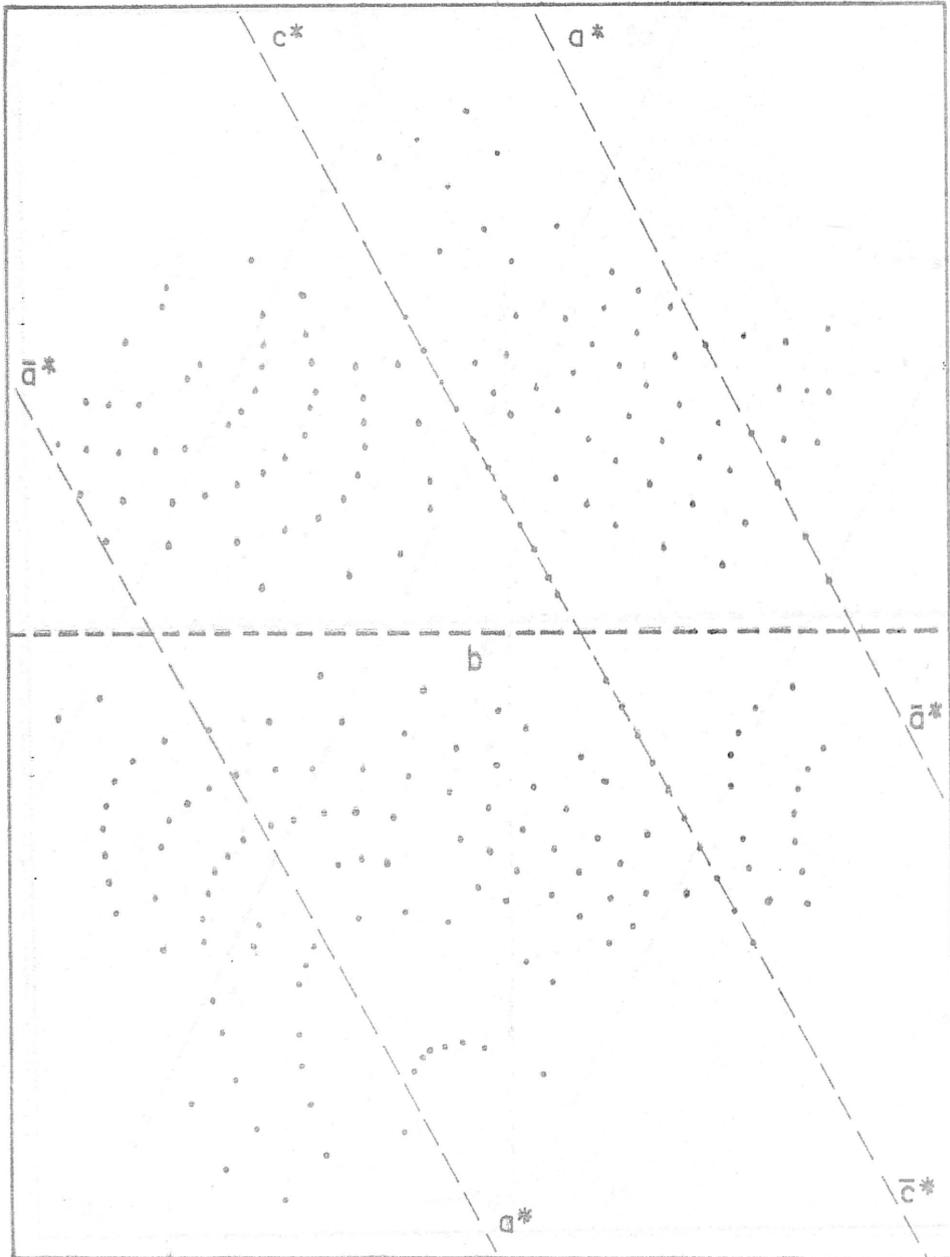


FIGURA 4.100.- Diagrama de Wissenberg del segundo nivel de la especie compleja $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ obtenido por el método de equi-inclinación. Contiene las reflexiones $(h\ 2\ l)$. El eje de giro del cristal coincide con \vec{b}

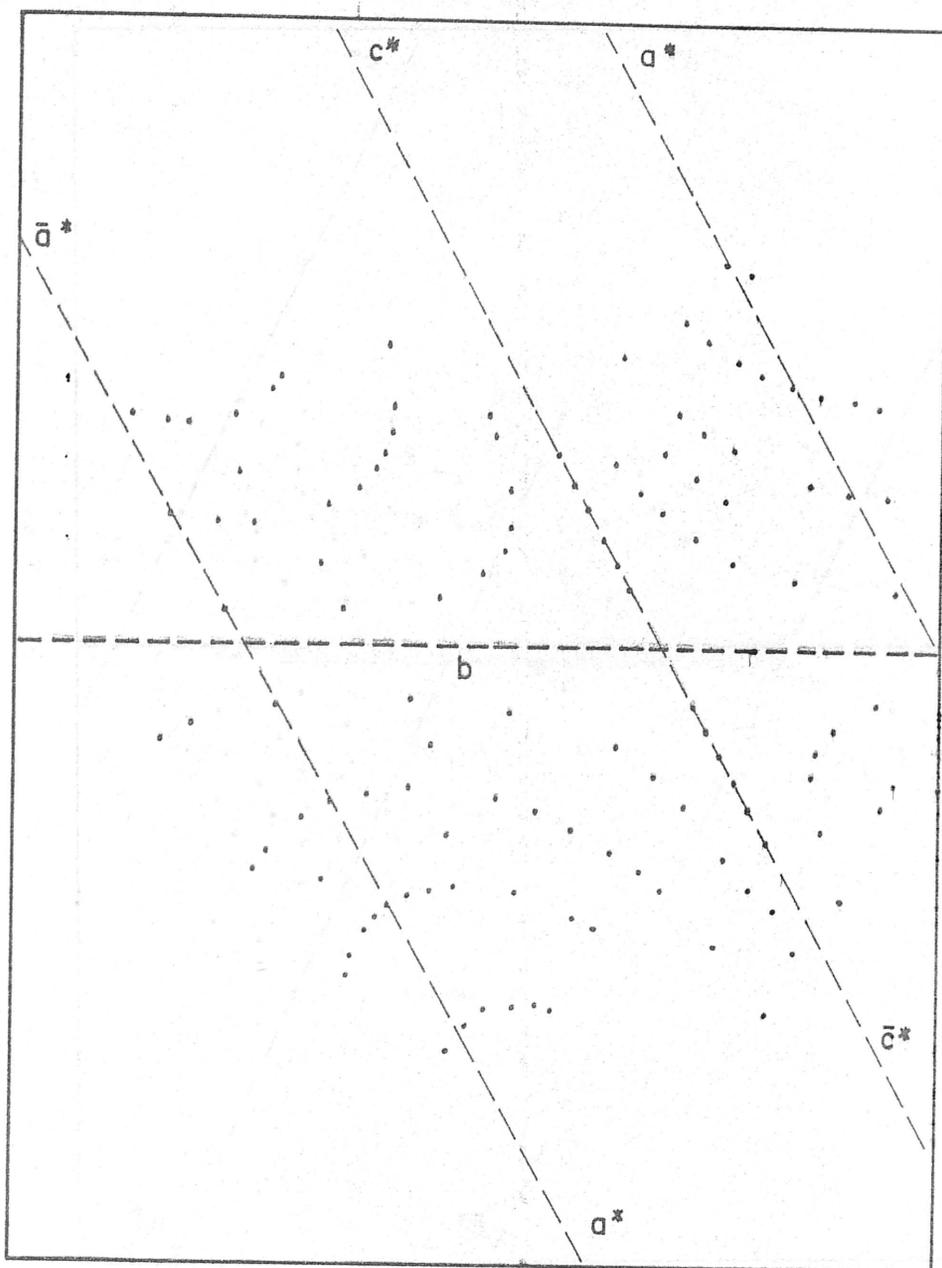


FIGURA 4.101.- Diagrama de Weissenberg del tercer nivel de la especie compleja $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ obtenido por el método de equi-inclinación. Contiene las reflexiones $(h\ 3\ l)$. El eje de giro del cristal coincide con \vec{b} .

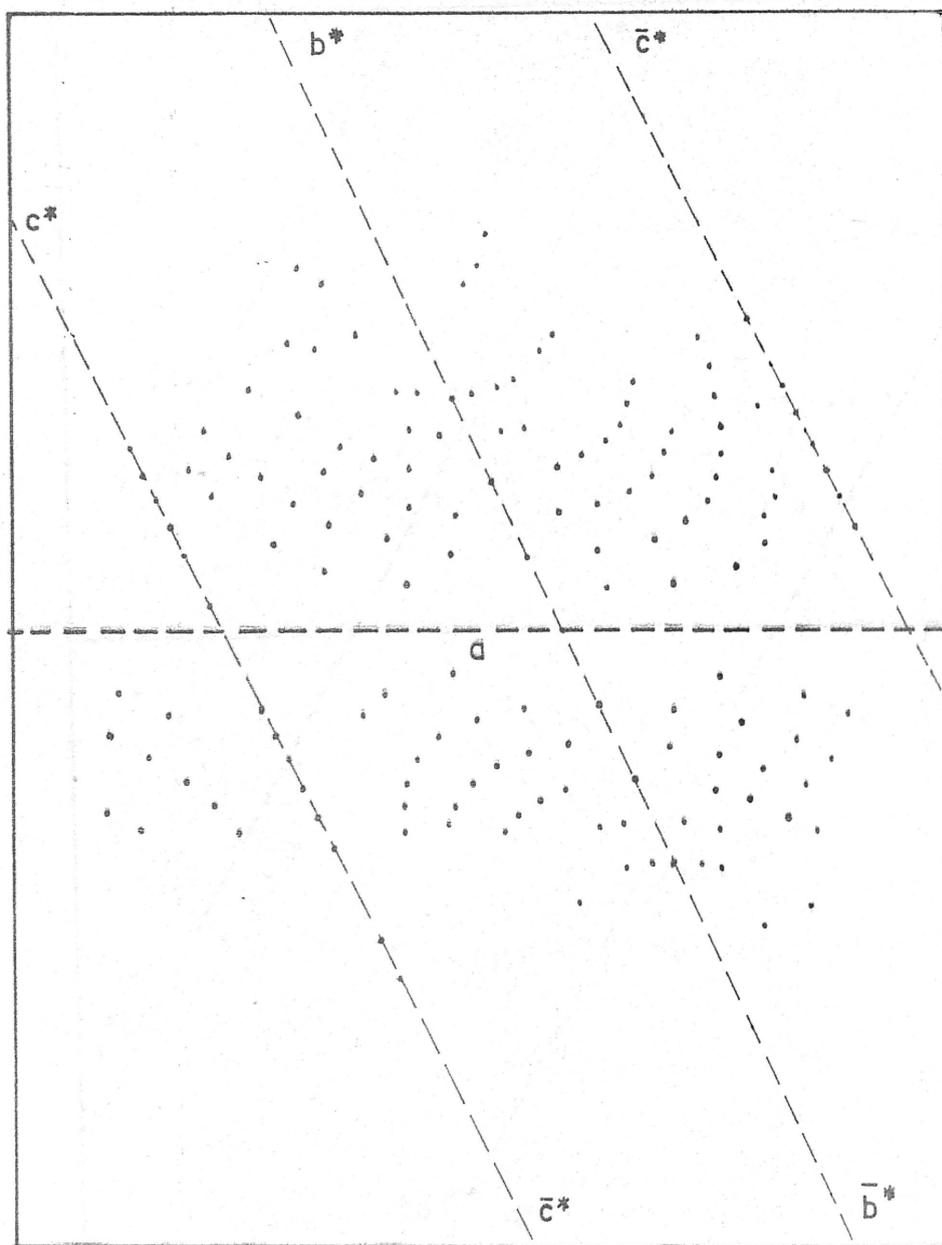


FIGURA 4,102.-Diagrama de Weissenberg del nivel cero de la especie compleja $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$. Contiene las reflexiones (0kl). El eje de giro del cristal coincide con \vec{a} .

V. - DISCUSION DE RESULTADOS

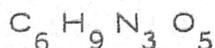
V. - DISCUSION DE RESULTADOS

En el presente capítulo, se analizan y discuten los resultados experimentales obtenidos por nosotros, los cuales han sido expuestos en el capítulo anterior.

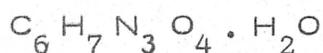
5.1. - CARACTERIZACION Y ESTUDIO DEL ACIDO 1,3-DIMETILVIOLURICO

5.1.1. - Análisis químico y peso molecular

El análisis elemental del sólido blanco que resulta como producto sintetizado por nosotros es el que aparece en el apartado 4.1.1. A partir de los resultados allí expuestos, se ha deducido la siguiente fórmula empírica:



Dado que la sustancia analizada presenta el 8'86 % en peso de agua, se puede establecer que contiene una molécula de agua por mol de $C_6 H_9 N_3 O_5$; es decir, que la composición de la sustancia producto de síntesis sería en realidad:



Esto parece venir confirmado por el valor encontrado para el peso molecular (185 g. mol^{-1}) mediante espectrometría de masas, ya que en las condiciones experimentales en que se ha determinado cabe esperar que se haya producido la deshidratación del compuesto, de manera que en la fase vapor no se encontrará este, sino la forma anhidra $C_6 H_7 N_3 O_4$, así como moléculas H_2O y los productos de pirólisis de la especie anhidra.

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, se podría establecer, en principio, que el producto de síntesis es el monohidrato del ácido 1,3-dimetil-violúrico (L-H).

La composición teórica calculada para el monohidrato del ácido 1,3-dimetil-violúrico:

C	35.47 %
H	4.43 %
N	20.69 %
O	39.41 %

la cual está en muy buen acuerdo con los resultados experimentales expuestos en 4.1.1. Esto permite suponer que la sustancia sintetizada pueda ser, en efecto, el ya citado monohidrato.

5.1.2. - Espectro de absorción de L-H en disolución acuosa, en las zonas del ultravioleta y del visible

A la vista de las Figuras 4.1 y 4.2, se observa que el espectro de absorción, para disoluciones acuosas $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y 10^{-2} M de la sustancia obtenida por síntesis, corresponde al del ácido 1,3-dimetil-violúrico (L-H). Dicho espectro presenta cuatro bandas de absorción, con máximos a 224 nm, 251 nm, 310 nm y 534 nm.

La banda con máximo de absorción a 224 nm puede asignarse a una transición $\pi \longrightarrow \pi^*$. Esta banda puede considerarse del tipo K(80), y es análoga a las encontradas por López Garzón (38), Mora(35) y Salas (40) a 223 nm para compuestos similares al estudiado por nosotros.

La banda con máximo de absorción a 251 nm puede asignarse, asimismo, a una transición $\pi \longrightarrow \pi^*$. Esta banda de tipo B (80),

podría considerarse debida a la transición de electrones π de los átomos constituyentes del núcleo pirimidínico. Esta banda corresponde a la que presenta el benceno a 255 nm y la pirimidina a 243 nm (80).

Se ha observado que a medida que aumenta la concentración en L-H de la disolución acuosa, se incrementa la intensidad de la banda centrada a 251 nm, a la vez que decrece, relativamente, la banda de 224 nm, la cual puede llegar a quedar incluida dentro de la anterior. Por otra parte, se ha observado que el aumentar la fuerza iónica del medio, con lo que aumenta el grado de disociación del L-H, aumenta la intensidad de la banda centrada a 224 nm. Por último, se ha podido observar que a medida que aumenta el pH del medio, se intensifica la banda de 224 nm.; mientras que al decrecer el pH, se intensifica la banda de 251 nm. Todo ello parece indicar que mientras la banda de 224 nm. corresponde a una transición $\pi \longrightarrow \pi^*$ de la forma aniónica L^- (ión 1,3-dimetil-violurato), la banda centrada a 251 nm. puede corresponder a una transición $\pi \longrightarrow \pi^*$ en la molécula del ácido 1,3-dimetil-violúrico.

La banda de absorción con máximo a 310nm es asignable a una transición $n \longrightarrow \pi^*$. Esta banda del tipo R(80) puede considerarse como la equivalente a la encontrada por otros autores, para sustancias análogas a L-H, a las longitudes de onda de 316.5nm (34) y de 316 nm(35).

Por último, la banda de absorción con máximo a 534 nm puede ser asignada a la existencia de un grupo cromóforo ($\overline{N} = \overline{O}$) con un doble enlace conjugado con otro del núcleo pirimidínico.

De acuerdo con todo cuanto se ha expuesto, se puede observar que el espectro de absorción de L-H en las zonas del ultravioleta y del visible, está de acuerdo con el que cabría esperar para el ácido 1,3-dimetil-violúrico.

5.1.3. - Espectro de absorción del L-H en la zona del infrarrojo

El espectro de absorción del L-H sólido en la zona del infrarrojo, aparece representado en la Figura 4.3. A partir de dicha figura, se ha procedido a asignar las bandas que se han considerado más significativas.

La banda centrada a 3540 cm^{-1} , estrecha y bien definida, se puede asignar a la vibración de tensión ν (O-H) de agua asociada, mediante uniones de hidrógeno intermoleculares. Se ha podido comprobar que dicha banda varía tanto en intensidad como en posición (de 3540 a 3520 cm^{-1}) al aumentar la concentración de L-H. El hecho de que la banda sea estrecha presupone una sola unión de hidrógeno entre el agua y otro átomo de oxígeno, este último de un grupo oxo de la molécula de L-H. Por otra parte, el que al variar la concentración de L-H varíen tanto la intensidad como la posición de la banda, puede considerarse como indicativo de que la citada unión de hidrógeno es intermolecular (81). Esto está de acuerdo con lo ya indicado acerca de que dicha unión de hidrógeno tenga lugar entre una molécula H_2O y uno de los oxígenos carbonílicos de L-H.

A 3480 cm^{-1} aparece una banda, asociada parcialmente a la anterior, que puede asignarse a ν (O-H) de grupos fenólicos asociados por uniones de hidrógeno intramolecular. Asimismo se observa a 3120 cm^{-1} una banda, poco intensa, que podría asignarse quizá a ν (O-H) de grupos fenólicos unidos intramolecularmente, formando quelatos (82). A la vista de esto se puede sugerir que el grupo fenólico (-O-H) de la molécula de ácido 1,3-dimetil-violúrico no se encuentra libre sino unido, mediante un enlace de hidrógeno intramolecular, a un átomo básico de la propia molécula de L-H. A la vista de la estructura de la misma, cabría pensar que tal unión tuviera lugar con el átomo de

oxígeno del grupo nitroso. La asignación de esta banda viene confirmada por la existencia de las bandas centradas a 1203 cm^{-1} y a 738 cm^{-1} , asignables respectivamente, a $\delta(\text{O-H})$ y a $\nu(\text{O-H})$. Por otra parte, a 1030 cm^{-1} aparece una banda, asignable a $\nu(\text{C-O})$, todo lo cual confirma la presencia de un grupo fenólico en la molécula de L-H.

A 2960 cm^{-1} y a 2810 cm^{-1} se observan dos bandas asignables a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica, $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ y $\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_3)$, del grupo metilo.

Asimismo, las bandas centradas a 1475 cm^{-1} y 1363 cm^{-1} son asignables, respectivamente, a $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ y $\delta_{\text{s}}(-\text{CH}_3)$, lo que indica la presencia de uno o más grupos $-\text{CH}_3$ en la molécula de L-H.

La banda, ancha y muy intensa, que aparece como un doblete centrado a 1685 cm^{-1} y a 1675 cm^{-1} , se puede asignar a $\nu(\text{C=O})$ - sugiriendo, el citado desdoblamiento, la existencia de dos grupos carbonilo no equivalentes, en la molécula L-H. Incluso, la banda poco intensa, que aparece a 1745 cm^{-1} , podría ser asignada, asimismo, a $\nu(\text{C=O})$. Esto sugeriría la posible existencia de un equilibrio entre las formas carbonílica y enólica del oxígeno sustituyente en posición seis.

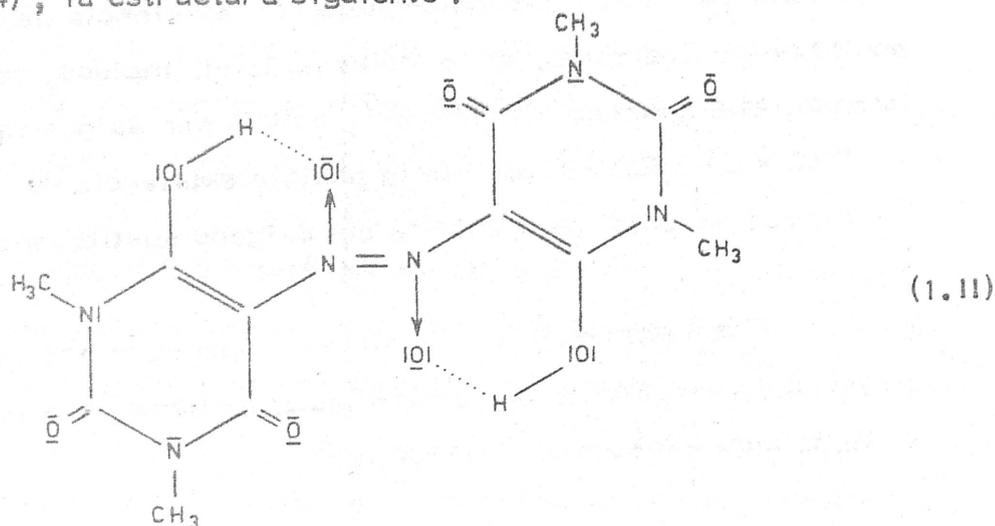
A 1600 cm^{-1} y a 1410 cm^{-1} aparecen dos bandas, de mediana intensidad, asociadas en parte a las anteriores, que podrían asignarse a $\nu(\text{C=C})$ del núcleo pirimidínico.

La banda centrada a 1540 cm^{-1} es asignable a $\nu(\text{N=O})$ del grupo nitroso, sustituyente en posición 5, del ácido 1,3-dimetilviolúrico. Esta banda, unida a la que aparece a 1275 cm^{-1} , asignable a $\nu(\text{C-N})$, del grupo N=O , se puede considerar como indicativa de la existencia de un grupo N=O en la molécula de L-H; este grupo,

en el citado ácido 1,3-dimetil-violúrico, sería sustituyente en la posición 5.

Las bandas que aparecen entre 900 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} pueden considerarse como propias del anillo pirimidínico; concretamente, la de 920 cm^{-1} se puede asignar a la "respiración" del anillo pirimidínico.

Especialmente significativa se considera la banda que aparece centrada a 1450 cm^{-1} , asignada a $\nu(\text{N}=\text{N})$. La asignación de esta banda implica que el ácido 1,3-dimetil-violúrico se encuentra en forma dimerá, de acuerdo con lo previsto por Klages (50) para los compuestos de este tipo. En consecuencia, y de acuerdo con todo cuanto se ha expuesto, (y con los resultados del análisis químico) se puede sugerir que, el producto de síntesis está constituido por el dihidrato de la forma dimerá del ácido 1,3-dimetil-violúrico, para la cual cabe proponer, de acuerdo con Galisteo (34), la estructura siguiente:



5.1.4.- Caracter ácido

La aplicación de los métodos potenciométricos de Speakman (54), de Bjerrum (56) y de Chaberek-Martell (59) a las curvas de valoración potenciométrica de las disoluciones acuosas del L-H, en un

medio de fuerza iónica constante e igual a 0.1M de NO_3K , ha permitido obtener los valores de K_a que se indican en las Tablas 4.1 a 4.4 . A la vista de dichas tablas, se puede observar que los correspondientes valores de K_a son, en todos los casos, del mismo orden de magnitud.

Los valores de K_a calculados por nosotros aumentan , como era de esperar, en todos los casos, a medida que lo hace la temperatura, variando entre 1.99×10^{-6} y 5.27×10^{-6} , en función de la temperatura y del método utilizado para el cálculo de K_a .

El valor de K_a encontrado para esta sustancia por otros autores (53) (34), siguiendo métodos espectrofotométricos, y conductimétricos (83) , es una diez veces superior a los encontrados siguiendo los tres métodos potenciométricos antes indicados. Ahora bien , conviene tener en cuenta que la aplicación, tanto del método de Pease Williams como de los métodos conductimétricos, suele entrañar variaciones notables de la fuerza iónica del medio y, por tanto, del grado de disociación de los ácidos débiles. Por todo ello, los valores de K_a así obtenidos deben ser mirados con reserva.

Con el fin de establecer una relación cuantitativa entre K_a y la temperatura, así como de obtener información acerca de las funciones termodinámicas del proceso de disociación del L-H, se ha procedido a representar el $\log K_a$, obtenido siguiendo cada uno de los métodos citados, en función de $1/T$, obteniéndose así la Figura 5.1 en la que se observa que dicha representación define, en forma aceptable, en todos los casos, una línea recta. Cada una de las rectas que aparecen en dicha figura ha sido ajustada siguiendo el método de los mínimos cuadrados . A partir de los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen de cada una de las rectas, se han calculado, respectivamente, la corres-

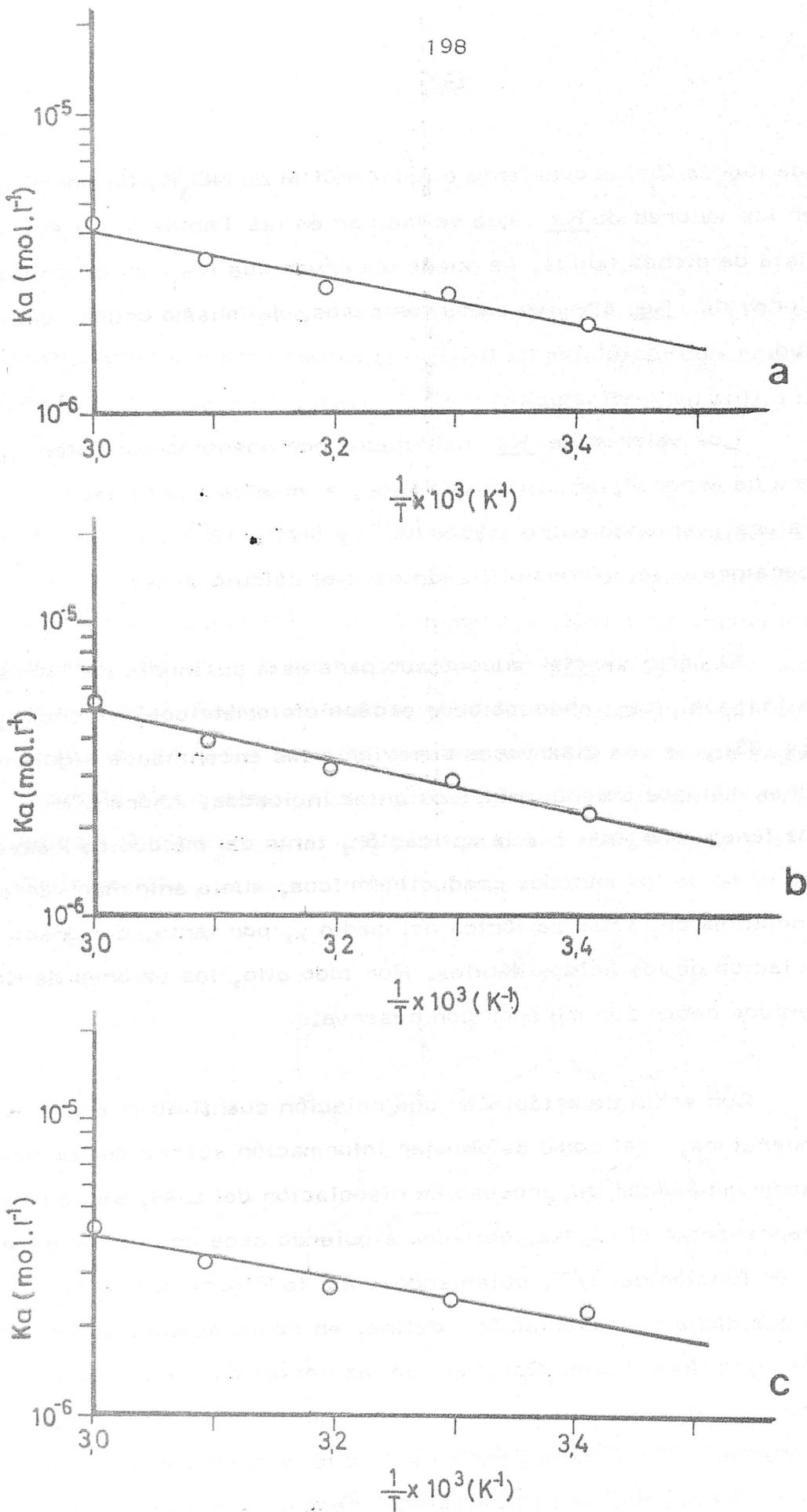


FIGURA 5.1.- Variación del logaritmo de la constante de disociación ácida de L-H en función de $1/T$. a) Método de Speakman. b) Método de Bjerrum. c) Método de Chaberek y Martell.

pendiente entalpía ΔH , y entropía ΔS , de disociación. Los valores correspondientes vienen indicados en la Tabla 5.1.

TABLA 5.1

ENTALPIAS Y ENTROPIAS DE DISOCIACION ACIDA DEL ACIDO 1,3-DIMETIL - VIOLURICO

	ΔH (Kcal. mol ⁻¹)	ΔS (cal. mol ⁻¹ K ⁻¹)
Speakman	314	-1414
Bjerrum	318	-1216
Chaberek	310	-1516
.....		
Valores medios	314	-1412

A la vista de la Tabla 5.1 se puede observar que ΔH es del orden de unas tres kilocalorías por mol, lo que indica que la disociación de L-H, en medio acuoso, transcurre en régimen endotérmico, como cabía esperar para el proceso de disociación de un ácido débil.

Así mismo, se puede observar que ΔS toma valores del orden de $-14 \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

El hecho de que sea $\Delta S < 0$ hace pensar que el proceso de disociación de L-H, en medio acuoso, da lugar a un descenso de los grados de libertad del sistema L-H/H₂O, lo que, en principio, podría extrañar. Ahora bien, conviene tener en cuenta que en disolu-

ción acuosa muy diluida las interacciones entre las moléculas L-H, y entre éstas y las moléculas de agua deben ser débiles, del tipo - dipolo-dipolo. Sin embargo, las interacciones entre los iones L^- y H^+ y las moléculas de agua deben ser más fuertes que aquellas, por tener lugar entre iones y dipolos; por tanto, las moléculas de agua unidas a dichos iones gozarán de menos grados de libertad que - aquellas otras ligadas a las moléculas L-H .

5.2.- ESTUDIO DE LOS SISTEMAS $M^{n+}/L-H$, EN DISOLUCION ACUOSA

Seguendo los métodos experimentales descritos en el capítulo III, se han obtenido los resultados que ya se indicaron en el capítulo IV. Los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas - serán discutidos en el presente apartado,

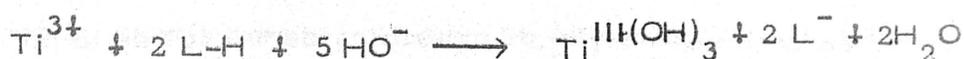
5.2.1.- Sistema $Ti^{3+}/L-H$

La curva de valoración conductimétrica del L-H en presencia de Ti^{3+} (Figura 4.7) en proporción $[Ti^{3+}]/[L-H] = 1/1$ difiere sensiblemente de la que se obtiene cuando el Ti^{3+} no se encuentra presente. Mientras que en este último caso, se observa un punto de equivalencia para $a = 1$, en el caso en que el Ti^{3+} está presente, dicho punto de equivalencia se aparece cuando $a = 4$. Dicho punto de equivalencia puede asignarse a la existencia de la siguiente reacción :



En consecuencia, a partir de la Figura 4.7 no puede deducirse la formación de ninguna especie compleja en el sistema $Ti^{3+}/L-H$. A igual

conclusión se llega a partir de las curvas potenciométricas de valoración de L-H, en presencia de Ti^{3+} , en relación $[Ti^{3+}]/[L-H] = 1/1$ y $[Ti^{3+}]/[L-H] = 1/2$ (Figuras 4.9 y 4.11, respectivamente) donde los puntos de equivalencia aparecen para $a = 4$ y para $m = 5$, respectivamente. El hecho de que en la Figura 4.11 aparezca el punto de equivalencia para $m = 5$ puede considerarse debido a que ocurra la siguiente reacción :



Para la determinación espectrofotométrica de la estequiometría de las posibles especies complejas se trabajó, en todos los casos, sin tamponar el pH del medio ya que las sales alcalinas y alcalinotérreas de los ácidos débiles forman violuratos coloreados (43). Las longitudes de onda de trabajo fueron seleccionadas a partir de la Figura 4.12.

La aplicación del método de Job (Figura 4.36) pone de manifiesto la presencia en el medio de una posible especie compleja, de estequiometría definida por la relación $[Ti^{3+}]/[L-H] = 1/2$; sin embargo, al utilizar el método de Yoe-Jones, se observa la posible formación de dos especies diferentes, de estequiometrías definidas por las relaciones $[Ti^{3+}]/[L-H] = 1/2$ y $[Ti^{3+}]/[L-H] = 1/3$, dependiendo de la longitud de onda de trabajo.

La utilización del método de las pendientes (Figura 4.53) permite definir, a las dos longitudes de onda de trabajo, la formación de una especie compleja, cuya estequiometría corresponde a un valor de la relación $[Ti^{3+}]/[L-H] = 2/3$. Es de señalar que en los sistemas $V^{3+}/L-H$ y $Mn^{2+}/L-H$, se han llegado a detectar especies complejas de igual relación estequiométrica.

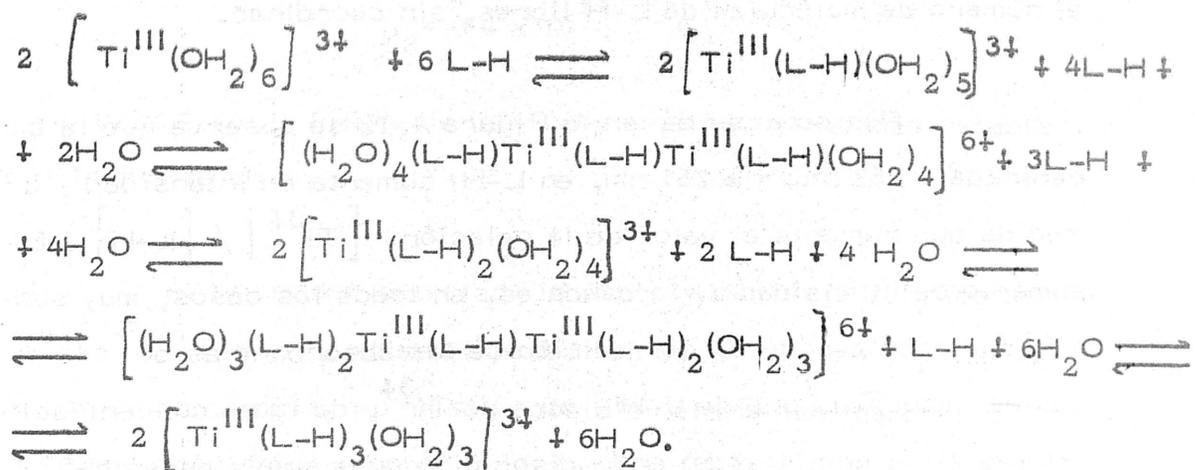
Dado que las técnicas conductimétrica y potenciométrica, antes aludidas, no ponen de manifiesto la formación de especies complejas, y que dichas técnicas implican, necesariamente, la protonización del L-H previa a la coordinación, el hecho de que espectrofotométricamente se hayan detectado tres posibles especies complejas sugiere que, en este caso, sea L-H (y no el anión L^-) el que se coordine a los iones Ti^{3+} (o bien a algún otro, como Ti^{4+} , derivado del mismo). La coordinación de moléculas derivadas de la pirimidina, como tales moléculas, a iones de los elementos de la primera serie de transición, ha sido ya puesto de manifiesto por otros autores (40) (84) (85).

Por otra parte, conviene recordar que la estabilización de estados elevados de oxidación se produce, tanto mejor cuanto más elevado es la electronegatividad del átomo del ligando directamente coordinado al ión central (86). Los iones Ti^{3+} , y especialmente el Ti^{4+} , de radios muy pequeños (0.176 \AA y 0.168 \AA , respectivamente; el radio del ión Ti^{2+} es de 0.190 \AA) cabe esperar que se estabilice mejor si se coordinan a oxígeno que a nitrógeno. En consecuencia, y de acuerdo con las especies presentes en el medio, cabe pensar que las seis posiciones de coordinación de los iones titanio se satisfagan mediante coordinación, a través de átomos de oxígeno, a moléculas L-H y OH_2 .

En el caso del ácido 1,3-dimetil-violúrico, a la vista de sus posibles formas tautoméricas (1.I), (1.III) y (1.IV), se comprende fácilmente que los átomos de oxígeno para los que cabe esperar una mayor densidad de carga negativa, son los sustituyentes en las posiciones 2 y 4 del núcleo pirimidínico; por ello, en principio, cabe pensar que una de dichas formas (y en determinadas condiciones las dos), podría coordinarse directamente al ión Ti^{3+} (ó Ti^{4+} , si aquel

se ha oxidado) presente en el medio. En el caso en que la unión del L-H tuviese lugar a través del oxígeno sustituyente en posición cuatro, - cabría pensar que también el oxígeno del grupo nitroso (sustituyente en posición cinco) pudiera coordinarse al metal, para dar lugar a la formación de un anillo de seis miembros. Ahora bien, dada la menor densidad electrónica del segundo de los oxígenos citados -véanse fórmulas (1. III) y (1. IV)- no parece que esto último sea muy probable. En consecuencia, cabría pensar en que el L-H, al coordinarse como tal, lo haga como un ligando monodentado, como ya encontró Salas al utilizar como ligando un derivado pirimidínico análogo al que ahora nos ocupa (40).

Si, por otra parte, se considera que el número de coordinación de los iones Ti^{3+} (y de Ti^{4+}) en disolución acuosa es $n = 6$ (87), a las diferentes especies complejas detectadas en disolución podrían asignarse las fórmulas que, para el caso del Ti^{3+} , se indican a continuación, relacionadas entre sí, mediante las ecuaciones :



Aun cuando las posibles especies complejas $[Ti^{III}(L-H)(OH_2)_5]^{3+}$ y $[(H_2O)_3(L-H)_2Ti^{III}(L-H)Ti^{III}(L-H)_2(OH_2)_3]^{6+}$ no han sido detectadas, ello puede ser debido tanto a razones de tipo termodinámico como cinético. En el caso de esta última, y de la $[(H_2O)_4(L-H)Ti^{III}(L-H)Ti^{III}(L-H)(OH_2)_4]^{6+}$, habría obviamente dos tipos

de L-H, los terminales y el puente. El L-H puente, de acuerdo con lo indicado antes, podría coordinarse a los dos Ti^{3+} , mediante los oxígenos sustituyentes, respectivamente, en las posiciones dos y cuatro del núcleo pirimidínico.

En la Figura 4.12 se han representado las curvas espectrales de disoluciones acuosas 10^{-4} M en L-H, en ausencia y en presencia de Ti^{3+} , en las relaciones molares que allí se indican.

A la vista de dicha Figura 4.12 se observa que la banda de L-H centrada a 310nm. disminuye en intensidad, a la vez que parece sufrir un desplazamiento hacia menores valores de λ , al aumentar la concentración de Ti^{3+} en el medio. Ello sugiere que la citada banda, asignada a una transición $n \rightarrow \pi^*$ en L-H (Véase apartado 5.1.2) pueda tener su origen en los oxígenos sustituyentes en las posiciones 2 y/o 4, cuya coordinación daría lugar a un desplazamiento de dicha banda, a la vez que la intensidad de la misma decrecería al decrecer el número de moléculas de L-H libres, sin coordinar.

Por otra parte, en la Figura 4.12 se observa que la banda centrada a 252 nm. (a 251 nm. en L-H) aumenta en intensidad, a medida que aumenta el valor de la relación $[Ti^{3+}] / [L-H]$. El aumento de intensidad de la banda es, en todos los casos, muy superior a lo que cabría esperar por adición de las absorbancias de dos disoluciones acuosas, una de L-H y otra de Ti^{3+} , de igual concentración que aquella en la que lo están en la disolución cuya curva espectral se representa. En consecuencia, el aumento de intensidad de dicha banda (asignada en L-H a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en la forma molecular) sugiere que, en el sistema $Ti^{3+}/L-H$, en disolución acuosa, la proporción de L-H es tanto mayor (y la de L^- menor) cuanto mayor es la relación $[Ti^{3+}] / [L-H]$. Esto parece apoyar la hipótesis antes apuntada

acerca de que el L-H se coordine como tal. Este razonamiento parece, asimismo, venir apoyado por el hecho de que la banda del L-H centrada a 224 nm (asignada a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en L^-) desaparezca en presencia de Ti^{3+} .

Por último, el hecho de que la banda centrada a 252nm - permanezca a este valor de λ , dentro del intervalo $0 \leq [Ti^{3+}] / [L-H] \leq \frac{1}{3}$, parece sugerir que en las condiciones experimentales en que se ha operado ($[L-H] = 10^{-4}M$), L-H se debe coordinar como tal molécula a los iones Ti^{3+} .

Las constantes de equilibrio de las especies complejas de estequiometría definida por las relaciones $[Ti^{3+}] / [L-H] = 1/2$ y $[Ti^{3+}] / [L-H] = 1/3$, han sido determinadas siguiendo el método de Yoe-Jones (68), encontrando para las mismas los valores de:

$$\beta_2 = 3.6 \times 10^{11}$$

$$\beta_3 = 8.4 \times 10^{15}$$

lo que indica que la última de tales especies es mucho más estable que la primera de ellas.

Al no haber detectado la especie compleja definida por $[Ti^{3+}] / [L-H] = 1/1$, no se ha podido calcular $\beta_1 = K_1$, por lo que, en consecuencia, no ha sido posible determinar las correspondientes constantes de estabilidad K_2 y K_3 .

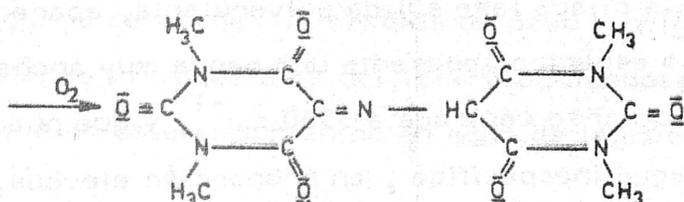
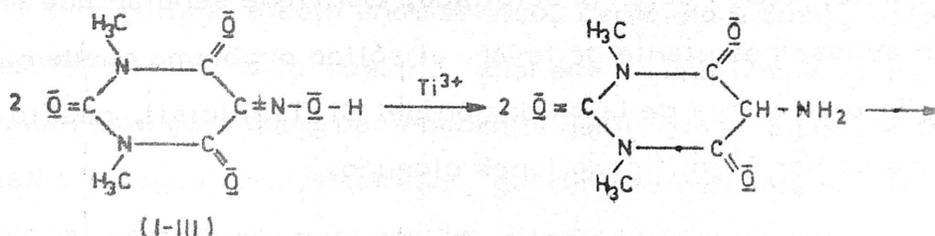
En el sistema $Ti^{3+}/L-H$, al dejar concentrar la disolución original de color naranja (bien al aire, durante uno ó dos meses, o bien al baño maría), ésta va tomando una coloración amarilla. A la vez que se produce el cambio de color, se observa la formación de dos fases sólidas; una de ellas, constituida por un sólido pulverulento

de color blanco, ligeramente amarillento, la cual es muy poco soluble en agua (fase sólida II); la otra, formada por cristales aciculares incoloros, solubles en agua, que resultaron ser el reactivo L-H de partida (fase sólida I).

Si la citada disolución acuosa de L-H y de Cl_3Ti se evapora hasta sequedad y el sólido resultante se deja al aire, éste adquiere paulatinamente, y en algunas zonas, coloración púrpura.

El análisis químico de la fase sólida II formada inicialmente en el sistema $\text{Ti}^{3+}/\text{L-H}$ (véase apartado 4.3.1) pone de manifiesto - que se trata de una fase en la que el contenido en C y N de la muestra es muy bajo; y que estos elementos se encuentran, entre sí, en una relación de número de átomos de $\frac{\text{C}}{\text{N}} = \frac{8}{5}$. El bajo contenido en materia orgánica induce a descartar, ya en principio, que esta fase sólida esté constituida por una o más especies complejas de titanio y L-H o L^- . Más bien habría que pensar en un compuesto inorgánico de titanio, que tuviese retenida (absorbida u ocluida) alguna sustancia orgánica. Dichas sustancia orgánica podría ser, quizá, el propio L-H; ahora bien, en el L-H, $\frac{\text{C}}{\text{N}} = \frac{6}{3}$, mientras que, como ya se ha indicado, en la fase sólida objeto de estudio $\frac{\text{C}}{\text{N}} = \frac{8}{5}$. Aunque las causas de esta discrepancia pueden ser varias, las fundamentales son dos. Una debida a que, en las condiciones experimentales en que se efectúa el análisis elemental orgánico, pueda formarse algo de carburo de titanio, fuertemente refractario, y, en consecuencia, térmicamente muy estable(88), lo que, obviamente daría lugar a que la determinación experimental del carbono viniera afectada por un notable error, por defecto. La otra posible causa implicaría, entre otras, un proceso redox en el sistema $\text{Ti}^{3+}/\text{L-H}$, en disolución. En efecto, como es bien sabido, el Ti^{3+} es un agente reductor, que se oxida muy fácilmente a Ti^{4+} , incluso por la acción del oxígeno que se encuentra disuelto en el agua (87). Por

otra parte, también es sabido (42) que el ácido violúrico se reduce fácilmente a uramilo, a partir del cual se forma ácido purpúrico. De forma análoga, cabría suponer que el ácido 1,3-dimetil-violúrico pudiera ser reducido a 1,3-dimetil-uramilo, originándose a partir de él, ácido-tetrametil-purpúrico, según :



Si, el ácido-tetrametil-purpúrico sufriera una completa desmetilación (lo que no es probable) se formaría ácido purpúrico, en el cual $\frac{\text{C}}{\text{N}} = \frac{8}{5}$.

Si se tiene en cuenta que el uramilo, al unirse a iones metálicos, produce sustancias de color amarillo, en las cuales, en contacto con el aire, por acción del oxígeno, se produce la oxidación del mismo a ácido purpúrico, cambiando el color amarillo por púrpura(42). Si, por otra parte, se tiene en cuenta que el ácido purpúrico es inestable en medio ácido, no puede descartarse que la coloración amarilla de la fase sólida obtenida por nosotros, sea debida a la presencia de 1,3-dimetil-uramilo el cual, una vez fuera del seno de la disolución (cuyo pH era ácido), al aire, se pueda transformar en ácido-tetrametil-purpúrico, el cual sería responsable de la coloración púrpura observada.

Por otra parte, se ha indicado que al tratar con agua caliente el sólido pulverulento obtenido, se produce una decoloración parcial de éste y se obtiene una disolución acuosa, cuyo espectro aparece representado en la Figura 4.63. Dicho espectro es prácticamente idéntico al encontrado para la disolución acuosa que resulta de lavar, con agua hirviente, TiO_2 recién precipitado. Conviene señalar que en la disolución acuosa resultante de lavar el sólido problema puede haber también Cl_4Ti (resultante de la oxidación del Cl_3Ti inicial), puesto que, en la misma se han identificado iones cloruro.

El espectro de absorción, en la zona I.R. del espectro correspondiente a la citada fase sólida pulverulenta, aparece en la Figura 4.64. Dicho espectro, presenta una banda muy ancha e intensa, que puede considerarse centrada a 3360 cm^{-1} , y que puede asignarse a la presencia de agua inespecífica, en proporción elevada, en la muestra. Las restantes bandas de absorción, centradas a 1640 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} y 515 cm^{-1} (y en especial las dos más intensas, que son la primera y la última), son típicas de la brooquita (TiO_2) (89).

Por último, con el fin de obtener información complementaria acerca del sólido pulverulento formado en el sistema $\text{Ti}^{3+}/\text{L}-\text{H}$, se han obtenido los diagramas de A.T.D y de TG del mismo (Figura 4.65). El diagrama de A.T.D. encontrado es prácticamente idéntico al encontrado por Salas (40) en el sistema $\text{Ti}^{3+}/\text{L}'-\text{H}$ (donde $\text{L}'-\text{H}$ es un derivado pirimidínico, diferente al que ahora estudiamos) y que fué explicado considerando la existencia de TiO_2 , en alta proporción, en la muestra.

En la Figura 4.65 se observa que el diagrama de A.T.D. presenta un primer efecto endotérmico muy amplio, que puede considerarse centrado a 80°C . En realidad, y a la vista de la curva derivada

de A.T.D., hay que pensar en que ese efecto es el resultado de dos diferentes. Uno, centrado a 80°C , que puede asignarse a la deshidratación de la muestra; y otro, que puede asignarse a descomposición parcial de la misma.

El citado efecto endotérmico, centrado a 80°C , asignado a la deshidratación de la muestra, aparece a una temperatura lo suficientemente baja como para poder sugerir que el agua perdida por la muestra es agua de hidratación, debilmente retenida por la muestra, lo cual está de acuerdo con lo ya indicado anteriormente al asignar, en el espectro I.R. la banda de 3360 cm^{-1} . De acuerdo con la curva de T.G., la pérdida de peso originada por la deshidratación de la muestra es del 12.7% pudiendose, por tanto, considerar que es éste el contenido en agua de la muestra.

Por otra parte, en la Figura 4.65 se observa que, alrededor de 170°C , se inicia un nuevo efecto endotérmico, seguido de uno exotérmico centrado a 270°C y que termina a 450°C ; estos efectos puede asignarse, respectivamente, a pirólisis y combustión de materia orgánica presente en la muestra. La pérdida acumulada de peso, a 450°C (temperatura a la que se estabiliza definitivamente el peso), es del 25.0%, la que sugiere que el 12.3% de la muestra estudiada era de naturaleza orgánica.

Para temperaturas superiores a 450°C , el diagrama de A.T.D. ha recuperado la línea de base, a la vez que el peso de la muestra permanece constante. En consecuencia, hay que pensar que el residuo de peso igual al 75% del inicial es de naturaleza inorgánica, y térmicamente estable hasta 1000°C . Aun cuando en el diagrama de A.T.D. no se observan, a 475°C y a 765°C , los efectos correspondientes a las transformaciones estructurales del TiO_2 (90),

se puede considerar que el citado residuo sólido debe ser, fundamentalmente, TiO_2 ; quizás impurificado con algo de carburo de titanio. El TiO_2 , de acuerdo con el espectro I.R. ya discutido, se encontraba, como componente mayoritario, en la muestra original de partida. - Conviene indicar que esta asignación del 75% de la muestra a TiO_2 coincide con el resultado del análisis químico, en el caso en que todo el titanio encontrado allí se encuentre en forma de TiO_2 .

De acuerdo con todo cuanto se acaba de exponer, se puede establecer que la fase sólida (II) que se forma en el sistema $\text{Ti}^{3+} / \text{L-H}$, en medio acuoso, parece estar constituida fundamentalmente por TiO_2 (en la forma brpoquita) fuertemente hidratado, el cual retiene, posiblemente en la superficie, materia orgánica (bien L-H o bien algún producto de degradación del mismo) y algo de cloruros de titanio.

Por último, el hecho de que no se llegue a formar, en fase sólida, ninguna especie compleja de titanio, sino TiO_2 , sugiere que, en disolución acuosa, no se habrán formado quelatos -pues el aumento de entropía tendería a estabilizarlos- sino que, por el contrario, el L-H se podría haber comportado como ligando monodentado, según se ha propuesto, y según han observado otros autores, en casos análogos (84) (85). Asimismo, la formación de TiO_2 parece apoyar la posibilidad ya apuntada antes, de formación de hidroxicomplejos de titanio, en el sistema $\text{Ti}^{3+} / \text{L-H}$, en disolución.

5.2.2. - Sistema $\text{V}^{3+} / \text{L-H}$

La valoración de L-H, en presencia de V^{3+} se ha seguido tanto conductimétrica como potenciométricamente. La correspondiente curva conductimétrica de una disolución de $[\text{V}^{3+}] / [\text{L-H}] = 1/1$,

(Figura 4.7) presenta un punto de equivalencia para $a = 2$. Esto sugiere la formación de un hidroxicomplejo, en el cual $\left[V^{3+} \right] / \left[L^- \right] = \left[V^{3+} \right] / \left[HO^- \right] = 1/1$. Si se tiene en cuenta que, en este caso, el ligando debe ser el anión L^- , el cual -según los antecedentes existentes en la bibliografía para compuestos análogos (34)(38)(40) se comportaría como bidentado y que el número de coordinación más frecuente para el V^{3+} es $n = 6$, cabría proponer para la posible especie compleja detectada, la fórmula: $\left[V^{III}(L)(OH)(OH_2)_3 \right]^+$.

La curva potenciométrica de valoración de L-H en presencia de V^{3+} , en relación $\left[V^{3+} \right] / \left[L-H \right] = 1/1$ (Figura 4.9) aparece por debajo de la que se obtiene para la valoración de L-H en ausencia de V^{3+} , lo que parece implicar la formación de especies complejas en el sistema $V^{3+}/L-H$. La citada curva de $\left[V^{3+} \right] / \left[L-H \right] = 1/1$ presenta un tramo inicial, para $a < 1$, en el que el pH aumenta con la adición de base; este tramo podría sugerir la formación inicial de especies complejas en las que L-H se coordinase como tal. Tras este tramo ascendente, la curva presenta una zona de tampón claramente definida, para $1,3 \leq a \leq 2,5$, indicativa de la formación de especies complejas en las que el ligando será L^- . En dicha curva se observa un sólo punto de equivalencia, para $a = 3$, el cual podría asignarse a la formación de dos especies complejas neutras diferentes, ya sea $\left[V^{III}(L)(OH)_2(OH_2)_2 \right]$ o bien $\left[V^{III}(L)_3 \right]$, sin que, en principio, sea posible discernir de cuál de ellas se trata en realidad.

En la curva de valoración de L-H, en presencia de V^{3+} , en relación $\left[V^{3+} \right] / \left[L-H \right] = 1/2$ (Figura 4.11), se observa un punto de equivalencia para $m = 4$, al cual podría asignársele la fórmula $\left[V^{III}(L)_2(OH)_2 \right]^-$. Ahora bien, si se tiene en cuenta que el estado de oxidación más estable del vanadio es el de cuatro, y que el V^{III} es oxidado con facilidad por el oxígeno molecular a V^{IV} (87), es -

probable que la especie compleja correspondiente a $m = 4$ sea de V^{IV} , y no de V^{III} ; en consecuencia, podría corresponder a $[V^{IV}(L)_2(OH)_2]$.

La investigación espectrofotométrica del sistema $V^{3+}/L-H$, a fin de detectar posibles especies complejas, se efectuó a valores de λ previamente elegidos, a partir de las curvas de la Figura 4.13. Para ello se siguieron los métodos espectrofotométricos de Job (67), Yoe-Jones (68) y Harvey Manning (69).

La aplicación del método de Job ha conducido a la obtención de la Figura 4.37, en la que se observa la formación de una especie compleja de estequiometría definida por la relación $[V^{3+}]/[L-H] = 1/1$, la cual, puede transformarse, con el tiempo, en otra de $[V^{3+}]/[L-H] = 1/2$. No es fácil asignar posibles fórmulas a estas dos especies complejas; ahora bien, es posible que seamos de las detectadas conductimétrica y potenciométricamente y que ya han sido indicadas antes.

La utilización del método de Yoe-Jones, ha permitido obtener las curvas que se indican en la Figura 4.46. En la totalidad de las curvas se observa que el tramo correspondiente a los valores más altos de $[V^{3+}]/[L-H]$, no es paralelo al eje de abscisas, en ningún caso; esto parece indicar la formación de diferentes especies complejas en el sistema (68). De entre todas ellas, en la citada Figura 4.46 se observa la posible formación de dos especies complejas, de estequiometrías definidas por valores de la relación $[V^{3+}]/[L-H]$ iguales a $1/2$ y a $1/3$, las cuales podrían coincidir con las de igual valor de $[V^{3+}]/[L^-]$, detectadas potenciométricamente.

En el caso en que se aplica el método de las pendientes, los valores netos de \underline{A} son muy bajos, por lo que la Figura 4.54 podría ser mirada con cierta reserva. No obstante, a partir de dicha figura se ha podido establecer la formación inicial (para $t = 1$ hora) de una especie compleja de estequiometría definida por la relación $[\text{V}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/1$; a partir de ésta, se formaría, mediante un posible mecanismo S_N , otra de mayor contenido en ligando; concretamente, para $t \geq 96\text{h}$, se ha detectado otra especie compleja, de estequiometría definida por $[\text{V}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/2$. Estos resultados son coincidentes con los obtenidos mediante el método de Job.

De acuerdo con todo cuanto se acaba de exponer, se puede establecer que, en el sistema $\text{V}^{3+}/\text{L-H}$, ha tenido lugar la formación de, al menos, tres especies complejas diferentes, detectadas tanto por técnicas eléctricas como espectrofotométricas. La estequiometría de tales especies complejas podrían ser las definidas por valores de $[\text{V}^{3+}]/[\text{L}^-]$ ó de $[\text{V}^{3+}]/[\text{L-H}]$ iguales a 1/1, 1/2 y 1/3. Es posible que las citadas especies complejas, detectadas por ambos tipos de métodos, sean las mismas y que, en todos los casos, el ligando sea L^- .

Las constantes de equilibrio del proceso de formación de las especies complejas de estequiometría definida por $[\text{V}^{3+}]/[\text{L-H}]$ igual a 1/1, 1/2 y 1/3, han sido calculadas siguiendo el método de Job, la primera (β_1) y el de Yee-Jones, para las otras dos (β_2 y β_3). Los valores encontrados para las mismas son los siguientes:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 1162 \times 10^5 \\ \beta_2 &= 2121 \times 10^{10} \\ \beta_3 &= 11911 \times 10^{15}\end{aligned}$$

De acuerdo con estos valores de β_i , se puede establecer que β aumenta, y en consecuencia, la estabilidad de la especie compleja formada, conforme lo hace el número de ligandos, derivados de L-H, que se coordinan al ión central. Esto sugiere que L puede coordinarse como ligando bidentado, de manera que el aumento de entropía producido en el sistema, por el efecto quelato, diera lugar a la estabilización del mismo.

A partir de los valores de β_i , se han calculado las correspondientes constantes de estabilidad, k_i , de las especies complejas, han resultado ser éstas :

$$\begin{aligned} k_1 &= 1'62 \times 10^5 \\ k_2 &= 1'38 \times 10^5 \\ k_3 &= 8'84 \times 10^4 \end{aligned}$$

Como suele ser habitual (1), k_i decrece, a medida que aumenta el valor del subíndice i .

Al comparar estos valores con los encontrados, mediante el método de Bjerrum, a partir de las curvas potenciométricas de valoración, los cuales han sido (véase Figura 4.62) de :

$$\begin{aligned} k_1 &= 6'61 \times 10^4 \\ k_2 &= 2'63 \times 10^4 \end{aligned}$$

se observa que los valores de k_i obtenidos por el método de Bjerrum son, entre unas dos y cinco veces menores que los encontrados, respectivamente, por el método de Job y por el de Yoe-Jones. Estos valores son difícilmente comparables, dado que los métodos espectrofotométricos se han aplicado sin control de la fuerza iónica del medio, mientras que ésta ha sido controlada para el método de Bjerrum. Es de señalar que, en cualquier caso, las constantes de estabilidad son relativamente bajas, lo que parece indicar que las especies complejas formadas en el sistema $V^{3+}/L-H$ sean lábiles.

Cuando el sistema $V^{3+}/L-H$, en disolución acuosa, se deja evaporar al aire, aparecen al cabo de uno a dos meses dos fases sólidas perfectamente diferenciadas. Una, constituida por cristales aciculares de dihidrato de la forma dimerica de L-H. La otra (fase sólida II) constituida por un sólido microcristalino, dicróico, prácticamente negro; dependiendo del tamaño de partícula y de la iluminación, se observan tonalidades verdes y marrones, más o menos oscuros. Este sólido, parcialmente soluble en agua caliente, confiere a la disolución un color amarillo-verdoso, poco intenso; y en la misma, se detectan iones cloruro.

El análisis químico del sólido constituyente de la fase sólida II, ha permitido obtener los resultados que se indican en el apartado 4.3.2. A partir de tales resultados, se puede postular que este sólido es predominantemente inorgánico, debido a su elevado contenido en vanadio y oxígeno (por diferencia); posiblemente se trate de óxidos de vanadio hidratados, los cuales retienen materia orgánica, de forma análoga a como se indicó al estudiar la fase sólida II de las formadas en el sistema $Ti^{3+}/L-H$ (véase apartado 5.2.1). También en este caso, el contenido en C y N de la muestra es muy bajo, y la relación entre el número de átomos, $C/N = 8/5$, es inferior a $C/N = 6/3$ que corresponde al L-H; las posibles causas de esta diferencia pueden ser las mismas ya apuntadas en el apartado 5.2.1, al discutir la fase sólida II, de las formadas en el sistema $Ti^{3+}/L-H$. Aún cuando la desmetilación del ácido-tetrametil-violúrico no es fácil, no deja de llamar la atención la identidad del valor de $C/N = 8/5$, en ambos casos.

El espectro de absorción, en las zonas del ultravioleta y del visible, de la disolución resultante de tratar la fase sólida II con agua caliente, aparece en la Figura 4.66. Dicho espectro coincide

con el que se obtiene para la disolución resultante al tratar con agua caliente una mezcla de V_2O_3 recién preparado, y de sus productos de oxidación, V_2O_4 y V_2O_5 . En consecuencia, se puede sugerir que la fase sólida II puede estar constituida, fundamentalmente, por óxidos de vanadio, los cuales presentan una cierta solubilidad en agua que, para el V_2O_5 , a $20^\circ C$, es de $0.18 g./100 ml$.

El espectro de absorción, en la zona del infrarrojo del producto resultante del lavado de la fase sólida II, es el que aparece en la Figura 4.67. En dicho espectro, se observa, centrada a 3200 cm^{-1} , una banda ancha e intensa, debida a agua inespecífica. Asimismo, se observan otras bandas, de anchura e intensidad variable, centradas a 1615 cm^{-1} , 1398 cm^{-1} , 995 cm^{-1} , 750 cm^{-1} , 530 cm^{-1} y 290 cm^{-1} . Este conjunto de bandas puede considerarse como típico, por su forma, intensidad relativa y posición, de la corvusita (89), la cual responde a la fórmula química: $V_2O_4 \cdot 6 V_2O_5 \cdot x H_2O$. Esta asignación está de acuerdo con la hipótesis antes enunciada, acerca de la constitución de la fase sólida II, por óxidos de vanadio, fundamentalmente.

Una idea relativa del contenido en agua, en materia orgánica, y en corvusita, de la fase sólida II puede obtenerse a partir de los diagramas de A.T.D. y de T.G. que, junto con el correspondiente de D.T.G., aparecen representados en la Figura 4.68.

En el diagrama de A.T.D (Figura 4.68) se observa, en primer lugar, un efecto endotérmico centrado a $85^\circ C$, y que puede considerarse concluido a $140^\circ C$, que es asignable a la pérdida de agua de hidratación. La pérdida acumulada de peso, a $140^\circ C$, es del 7.9% del original. En consecuencia, puede considerarse que es éste el contenido en agua de la muestra original.

Los diferentes efectos exotérmicos (y endotérmicos relativos) comprendidos entre 140 °C y 430 °C, pueden asignarse a - pirólisis y combustión de la fracción orgánica de la muestra objeto de estudio. De acuerdo con la variación experimentada por la curva de T. G. en este intervalo de temperaturas, la fracción orgánica - supone el 10,2 % del peso inicial.

El aumento de peso que se observa en la curva de T. G. a temperatura próxima a 400 °C, puede suponerse debido a la oxidación del V_2O_4 a V_2O_5 . Por encima de 430 °C, tanto el diagrama de A. T. D. como la curva de T. G. permanecen invariables, por lo que puede suponerse que el producto final, probablemente V_2O_5 , permanece inalterado hasta 1000 °C, límite superior de temperatura de trabajo. De acuerdo con la curva de T. G.; el peso del V_2O_5 final sería igual al 81,9 % del peso de la muestra inicial, lo que supondría que dicha muestra contiene un 55,7 % de vanadio, valor bastante próximo al encontrado mediante análisis químico.

A la vista de todo cuanto se ha expuesto, cabe establecer que, en el sistema $V^{3+}/L-H$ en disolución acuosa, es posible detectar diferentes especies complejas (en número mínimo de tres), ninguna de las cuales ha podido aislarse. Las fases sólidas obtenidas han sido el L-H de partida y óxidos de vanadio hidratados, los cuales retienen del orden del 10 % de materia orgánica y, posiblemente, algo de cloruros de vanadio, en los que este último elemento podría presentar varios estados de oxidación (87).

5.2.3. - Sistema $Cr^{3+}/L-H$

La curva conductimétrica de valoración de L-H, en presencia de Cr^{3+} , en relación estequiométrica $[Cr^{3+}]/[L-H] = 1/1$

(Figura 4.7) muestra un punto de equivalencia para $a=3$, que sugiere la formación de una especie compleja de estequiometría definida por la relación $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{L}^-] = 1/3$. Suponiendo que L^- se comporte como ligando bidentado (44) y que el ión Cr^{3+} actúe con su número de coordinación más frecuente, $n=6$, cabría proponer para esta especie compleja las posibles fórmulas: $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{L}_3]$ ó bien $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{L}(\text{OH})_2]$, sin que, obviamente, sea posible decidir, a la vista de la citada Figura 4.7, si se trata de una u otra especie. Si operando en las mismas condiciones experimentales en que se ha obtenido la Figura 4.7, se registra la curva potenciométrica de valoración, se obtiene la que aparece en la Figura 4.9, en la que se observan dos puntos de equivalencia, para valores de $a = 1.5$ y de $a = 3$.

El punto de equivalencia para $a = 1.5$, que corresponde a $\text{pH} = 5.9$, podría asignarse a la posible formación de una especie compleja que podría ser, de acuerdo con lo indicado anteriormente, $[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OH})_2]^{3+}$; en ella existe un grupo-hidroxilo puente, tal y como ha sido observado para otras especies complejas de cromo-III (87).

El punto de equivalencia que aparece para $a=3$, que coincide con el detectado en la curva conductimétrica de la Figura 4.7, podría ser asignado a la formación de alguna de las dos especies complejas entonces indicadas.

La curva potenciométrica de valoración de L-H en presencia de Cr^{3+} , en relación $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/2$, (Figura 4.11) presenta, asimismo, dos puntos de equivalencia, para $m = 2.5$ y para $m = 4$.

El punto de equivalencia para $m = 2.5$, podría corresponder a la formación de especies complejas binucleares de cromo-III,

bien con un L^- puente, $\left[(H_2O)_2 (HO)Cr^{III}(L)Cr^{III}(L)(OH) (OH_2)_2 \right]^+$,
 o bien con un HO^- puente, $\left[(H_2O) (L)_2 Cr^{III}(OH) Cr^{III}(L)_2(OH_2) \right]^+$.
 No es posible decidir cual de ellas se puede haber formado, aun -
 cuando, según lo expresado en la bibliografía (87), quizá la segunda
 de tales especies complejas pudiera ser, más estable.

El punto de equivalencia para $m = 4$, se podría asignar
 a la posible formación de la especie compleja $\left[Cr^{III}(L)_2(OH)_2 \right]^-$.

De acuerdo con todo cuanto se acaba de exponer, cabe
 sugerir la formación de especies hidroxicomplejas de Cr^{3+} , así
 como el $\left[Cr^{III}(L)_3 \right]$.

La investigación espectrofotométrica del sistema $Cr^{3+}/L-H$
 pone de manifiesto la posible formación de tres diferentes especies
 complejas. El método de Job (Figura 4.38) permite detectar sólo una
 de tales especies, de estequiometría definida por la relación
 $\left[Cr^{3+} \right] / \left[L-H \right] = 1/1$, la cual es detectada también por el método
 de las pendientes de Harvey y Manning (Figura 4.55). Esta especie
 compleja quizás podría corresponder a las que han sido detectadas
 conductimétricamente para $a = 3$ (dicha especie podría ser
 $\left[Cr^{III}L(OH)_2 \right]$), y potenciométricamente para $a = 3$ y para
 $a = 115$.

El método de Yoe-Jones (Figura 4.47) pone de manifiesto
 la formación de una especie compleja de estequiometría $\left[Cr^{3+} \right] / \left[L-H \right] =$
 $= \frac{1}{2}$. Por la forma de la curva, puede suponerse la formación de
 otras especies complejas, de estequiometrías no detectables por
 este método. Potenciométricamente ha sido detectada (para $m = 4$)
 una especie compleja cuya estequiometría se ha considerado como la
 definida por la relación $\left[Cr^{3+} \right] / \left[L^- \right] = \left[Cr^{3+} \right] / \left[OH^- \right] = \frac{1}{2}$ que
 podría corresponder a ésta.

Por otra parte, es de señalar que, trabajando con otros ligandos análogos al que ahora se estudia, Salas (40) ha detectado conductimétricamente la formación de una especie compleja de estequiometría definida por la relación $\left[\text{Cr}^{3+} \right] / \left[\text{L}^- \right] = \frac{1}{2}$.

El método de Harvey-Manning (Figura 4.55), además de la especie ya citada de $\left[\text{Cr}^{3+} \right] / \left[\text{L-H} \right] = 1/1$, muestra la formación de otra, de estequiometría definida por la relación $\left[\text{Cr}^{3+} \right] / \left[\text{L-H} \right] = 3$.

Estimamos que la formación de esta última especie compleja debe ser mirada con cierta reserva, aun cuando, teóricamente, el ácido 1,3-dimetil-violúrico (L-H) podría coordinarse a tres diferentes iones Cr^{3+} , a través de los tres átomos de oxígeno, unidos a las posiciones 2, 4 y 6 del núcleo pirimidínico. También podría ocurrir que el L-H uniera, como puente, a dos Cr^{3+} , estando uno de ellos unido a un tercer Cr^{3+} mediante un HO^- puente. En realidad, ninguna de estas hipótesis ha podido ser comprobada experimentalmente.

A la vista de todo cuanto se ha expuesto, se puede establecer que, en el sistema $\text{Cr}^{3+} / \text{L-H}$, en medio acuoso, pueden llegar a formarse diferentes especies complejas, cuya estabilidad relativa varía en función de las condiciones experimentales, pudiendo coexistir varias de ellas en equilibrio. De entre tales especies, tres tienen al anión L^- como ligando.

Entre las tres posibles especies complejas detectadas espectrofotométricamente, sólo una de ellas, de razón $\left[\text{Cr}^{3+} \right] / \left[\text{L-H} \right] = 3$, puede considerarse como diferente de las detectadas conductimétricamente y/o potenciométricamente.

Las constantes de equilibrio de los procesos de formación de las especies complejas de estequiometría definida por valores de $[Cr^{3+}]/[L-H]$ iguales a 1/1 y a 1/2 son, respectivamente

$$\beta_1 = 2.52 \times 10^5$$

$$\beta_2 = 2.57 \times 10^{10}$$

lo que implica que las correspondientes constantes de estabilidad serían :

$$K_1 = 2.52 \times 10^5$$

$$K_2 = 1.02 \times 10^5$$

Cuando, a partir del método de Bjerrum se determinan K_1 y K_2 , respectivamente para las especies complejas de estequiometría $[Cr^{3+}]/[L^-] = 1/1$ y $[Cr^{3+}]/[L^-] = 1/2$, se encuentra que :

$$K_1 = 4.79 \times 10^4$$

$$K_2 = 2.88 \times 10^4$$

Estos valores son, entre cinco y tres veces inferiores a los ya indicados, determinados espectrofotométricamente. Esto podría ser debido en principio, tanto a que, en ambos casos, se opera en diferentes condiciones experimentales, como al posible hecho de que, en unas sea L-H, y en las otras L^- el ligando. Ahora bien, parece lógico pensar que las especies complejas de L^- debieran ser más estables que las de L-H, lo que está en contra de las diferencias observadas para los valores de K_1 y K_2 determinadas por ambos métodos. En consecuencia, cabe pensar que las citadas diferencias sean debidas al hecho de operar en diferentes condiciones experimentales.

Por último, hemos de volver a señalar que no ha sido posible obtener, en fase sólida, ningún producto de la reacción entre Cr^{3+} y L-H.

5.2.4. - Sistema $Mn^{2+}/L-H$

En el sistema $Mn^{2+}/L-H$, en disolución acuosa, no resulta fácil detectar la formación de especies complejas. Sólo el estudio de la curva conductimétrica de valoración de $L-H$, en presencia de $(NO_3)_2Mn^{II}$, en relación estequiométrica $[Mn^{2+}] / [L-H] = 1/1$, parece sugerir la formación de una posible especie compleja. Dicha curva (Figura 4.6) presenta un sólo punto de equivalencia, para $a = 2.5$, el cual no resulta fácil de asignar a una determinada estequiometría. De entre las diferentes posibilidades, una de ellas podría ser la formación de una especie hidroxicompleja de Mn^{2+} , con un grupo hidróxilo puente, tal como aparece en la siguiente fórmula hipotética:

$$\left[(H_2O)_2(OH)(L)Mn^{II}(OH)Mn^{II}(L)(OH)(OH_2)_2 \right]^-$$
. En realidad si se tiene en cuenta que en las especies complejas de Mn^{II} éste se oxida fácilmente a Mn^{IV} (88), en realidad, podría formarse:

$$\left[(H_2O)_2(OH)(L)Mn^{IV}(OH)Mn^{IV}(L)(OH)(OH_2)_2 \right]^{3+}$$
. No obstante, no se trata más que de una hipótesis, entre otras muchas posibles, sin que se disponga de resultados experimentales que la apoyen, aparte del ya citado. Si acaso, el único apoyo en favor de esta hipótesis podría constituirlo el hecho de que los complejos binucleares de manganeso son relativamente frecuentes (88) (91).

Cada una de las dos curvas potenciométricas de valoración de $L-H$, en presencia de Mn^{2+} , en relación molar $[Mn^{2+}] / [L-H]$ igual a 1/1 y a 1/2, que aparecen algo por encima de la obtenida al valorar $L-H$ en ausencia de Mn^{2+} , presentan -igual que la citada en último lugar- un sólo punto de equivalencia, para $a = 1$ y $m = 2$, respectivamente. Esto no permite ni aun sugerir la posible formación de especies complejas.

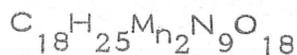
El que las curvas potenciométricas de valoración de L-H en presencia de $(\text{NO}_3)_2 \text{Mn}^{\text{II}}$ aparezcan por encima de la de L-H en ausencia de Mn^{2+} , no debe extrañar si se tiene en cuenta que, en las condiciones de trabajo, los pH de las disoluciones 10^{-4} M de L-H y de $(\text{NO}_3)_2 \text{Mn}^{\text{II}}$ fueron, respectivamente, 4'53 y 7'47.

Conviene señalar que, para valores elevados de \underline{a} y de \underline{m} , se observa la aparición, en el medio, de Mn O_2 .

Espectrofotométricamente, no ha sido posible detectar ninguna especie compleja formada en el sistema $\text{Mn}^{2+}/\text{L-H}$, objeto de estudio y en disolución.

Los ensayos que se hicieron para intentar conseguir fases sólidas, formadas a partir del citado sistema $\text{Mn}^{2+}/\text{L-H}$, fueron muy laboriosas e, inicialmente, poco fructíferas. Tras múltiples experimentos, se llegó a conseguir una fase sólida microcristalina, muy soluble en agua, de color amarillo, que aparece en dicho sistema al concentrarse la disolución, por evaporación al aire, a temperatura ambiente, durante unos dos meses. Dicha fase, que suele aparecer impurificada con MnO_2 , se forma más fácilmente, y menos impurificada, cuando se parte de una disolución acuosa $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ en L-H y $8 \times 10^{-2} \text{ M}$ en Mn^{2+} .

El análisis químico del sólido amarillo indicado aparece en el apartado 4.3.3. A partir de él se ha calculado la siguiente fórmula empírica:



la cual sugiere que puede tratarse de un complejo binuclear de manganeso, en el que intervinieran como ligandos tres moléculas L-H, o tres

aniones L^- , o ambos. Asimismo, a la vista de los números de átomos de oxígeno y de hidrógeno, cabe pensar en que se pueda tratar de un hidroxicomplejo, en el cual no existan moléculas de agua coordinada.

Los espectros de absorción, en las zonas del ultravioleta y del visible de la fase sólida obtenida, aparecen representados en las Figuras 4.69 y 4.70, respectivamente.

En el espectro de absorción en la zona del ultravioleta se observan tres bandas, con máximos de absorción, uno de ellos en forma de hombro, centrados a 222nm, 248nm (hombro) y 325nm.

La banda de 222 nm corresponde a la banda que presenta el L-H a 224 nm y que fué asignada a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en el anión L^- ; la banda centrada a 248 nm corresponde a la que presenta el L-H a 251 nm, asignada a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en la forma molecular L-H, en disolución acuosa. Si se comparan las intensidades relativas de estas bandas, en las Figuras 4.1 (correspondiente a L-H) y 4.69 (de la fase sólida formada en el sistema $Mn^{2+}/L-H$), se puede observar fácilmente que, en la disolución acuosa de la hipotética especie compleja de manganeso se encuentra presente el ligando, tanto en forma de L^- como de L-H, predominando aquélla sobre esta última.

El espectro de absorción, en la zona del visible, Figura 4.70, no resulta de utilidad, debido a la mala definición del mismo.

El espectro de absorción, en la zona del infrarrojo, de la fase sólida formada en el sistema $Mn^{2+}/L-H$, aparece representado en la Figura 4.71. Dicho espectro presenta diferencias notables con el de L-H (Figura 4.3).

En el espectro de la Figura 4.71 se observa una banda de absorción, estrecha e intensa, centrada a 3410 cm^{-1} , que de acuerdo con lo indicado por Nakamoto (92), puede ser asignada a ν (O-H) de grupos hidroxilos coordinados. Esta asignación vendría apoyada por la aparición en el espectro de una banda ancha y muy intensa, centrada a 1225 cm^{-1} , que podría corresponder a δ (M-OH) (92); si bien es verdad que también podría incluir en ella a otra banda (que en L-H es muy débil, y que aparece entrada a 1245 cm^{-1}) y que podría ser asignada a ν (C-N) dentro del núcleo pirimidínico. Conviene señalar que no parecen existir grupos -OH puentes entre dos iones metálicos, ya que no aparece, alrededor de 950 cm^{-1} , ninguna banda, que no apareciendo en L-H, pueda ser asignada a esta causa. En consecuencia, de acuerdo con estas asignaciones, y con la fórmula empírica $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Mn}_2\text{N}_9\text{O}_{18}$ antes indicada, cabe proponer la existencia de un hidroxicomplejo de manganeso, en la fase sólida objeto de estudio.

La banda ancha, centrada a 3320 cm^{-1} , podría asignarse a ν (O-H) de grupos fenólicos asociados intramolecularmente. Esta asignación viene apoyada por la existencia de otras dos bandas, una a 1180 cm^{-1} , asignable a δ (O-H), y otra a 732 cm^{-1} , asignable a ν (O-H) de grupos fenólicos o enólicos, en β -dicetonas. En el L-H, δ (O-H) y ν (O-H) aparecen a números de ondas ligeramente más altos (1203 cm^{-1} y 738 cm^{-1} , respectivamente). Asimismo, la banda de 1180 cm^{-1} quizá podría incluir la correspondiente a δ (O-H) de grupos hidroxilo coordinados. Esta banda en $[\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{OH})_6]^{2-}$ y en $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ aparece, respectivamente, a 1150 cm^{-1} y a 1065 cm^{-1} (92); en nuestro caso, δ (O-H) de -OH coordinado, ha sido la banda, ya citada, que aparece a 1225 cm^{-1} . Estas asignaciones sugieren la existencia, en la sustancia objeto de estudio, de moléculas de L-H en las cuales existan grupos -OH asociados intramolecularmente.

A 1700 cm^{-1} , 1685 cm^{-1} y 1625 cm^{-1} aparecen tres - bandas que podrían corresponder a las que presenta L-H a 1745 cm^{-1} , 1685 cm^{-1} y 1675 cm^{-1} , asignadas, todas ellas a $\nu(\text{C}=\text{O})$. De ser correctas tales asignaciones, se observa que dos de tales bandas se han desplazado, respectivamente, 45 y 50 cm^{-1} , lo que sugiere - que dos de los oxígenos carbonílicos del L-H se encuentren coordinados a iones metálicos.

La banda intensa, centrada a 1578 cm^{-1} , corresponde a la que presente el L-H a 1600 cm^{-1} , que fué asignada a $\nu(\text{C}=\text{C})$. El desplazamiento de esta banda sugiere que, como consecuencia de la coordinación, se han afectado sensiblemente los niveles electrónicos del núcleo pirimidínico.

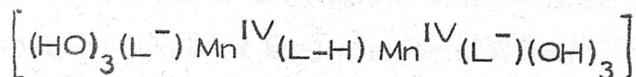
Por otra parte, a 1495 cm^{-1} aparece una banda muy débil, que podría ser asignada a $\nu(\text{N}=\text{O})$, esta banda aparece en el L-H a 1540 cm^{-1} . Este desplazamiento, que indicaría la coordinación del ligando a través del grupo $\overline{\text{N}}=\overline{\text{O}}$, parece excesivamente grande, por lo que cabría pensar que, en realidad, la banda de $\nu(\text{N}=\text{O})$ se encontrase incluida dentro de la banda, ancha y asimétrica, centrada a 1578 cm^{-1} , ya indicada. En cualquier caso, es significativa la banda que aparece a 1265 cm^{-1} , fácilmente asignable a $\nu(\text{C}-\text{N})$ del $\overline{\text{N}}=\overline{\text{O}}$; esta banda aparece desplazada respecto de la correspondiente de L-H, que aparece a 1275 cm^{-1} , lo que hace suponer que la coordinación tenga lugar por el átomo de nitrógeno del citado grupo $\overline{\text{N}}=\overline{\text{O}}$.

Las bandas que aparecen a 1465 cm^{-1} y a 1360 cm^{-1} , se han asignado, respectivamente, a $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ y a $\delta_{\text{s}}(-\text{CH}_3)$.

A 1020 cm^{-1} se observa una banda, que puede asignarse a $\nu(\text{C-O})$, y que en el L-H aparece a 1030 cm^{-1} ; esto induce a suponer la coordinación del ligando en forma aniónica, a través del átomo de oxígeno, cargado negativamente, de la posición seis.

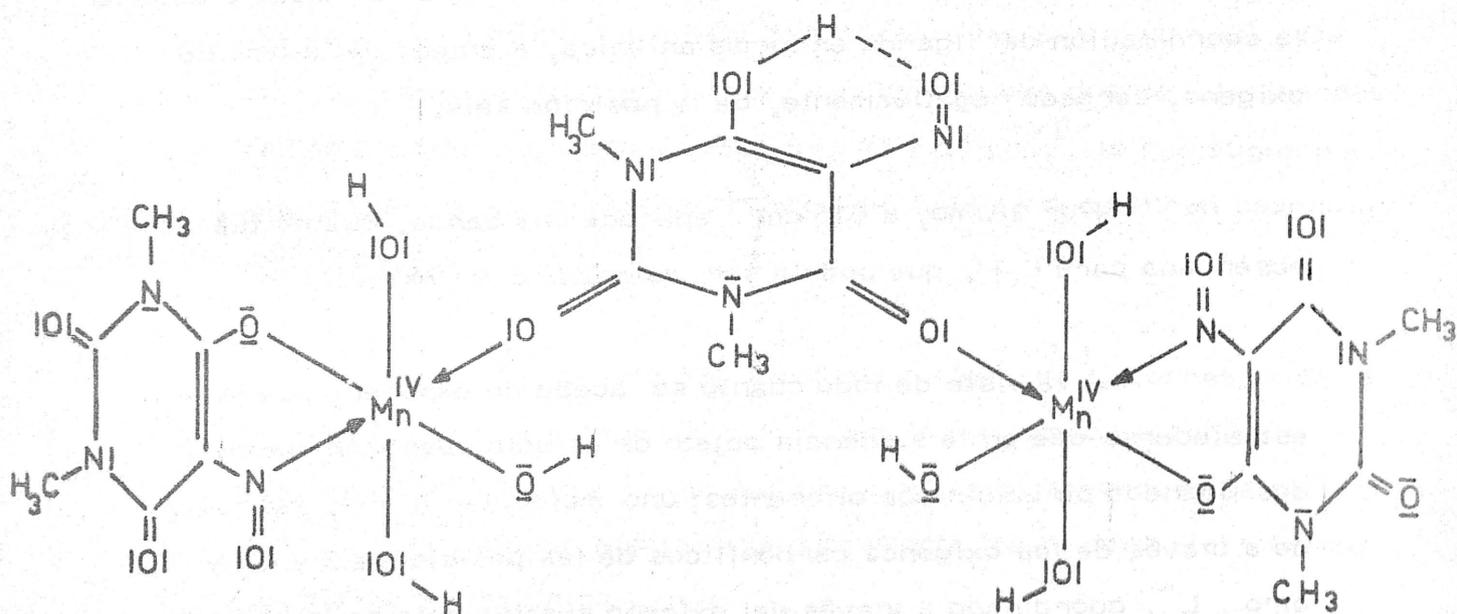
Por último, a 635 cm^{-1} aparece una banda, que no fué observada para L-H, que podría ser asignada a $\nu(\text{Mn-O})$.

A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, puede establecerse que en la sustancia objeto de estudio, parecen coexistir dos ligandos pirimidínicos diferentes; uno molecular (L-H), coordinado a través de los oxígenos carbonílicos de las posiciones 2 y 4; y otro, L^- , coordinado a través del oxígeno sustituyente en la posición seis (cargado negativamente, por disociación de la forma fenólica del L-H) y del átomo de nitrógeno del grupo 5-nitroso. Asimismo, se puede establecer la existencia de ligandos monodentados O^- -H coordinados. En consecuencia, y de acuerdo con todo lo expuesto y con la fórmula empírica $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Mn}_2\text{N}_9\text{O}_{18}$, cabría postular, a título de mera hipótesis, la siguiente fórmula.



en la que se ha considerado que el manganeso se encuentra en forma de Mn^{4+} , por las razones ya indicadas anteriormente al estudiar la fase disolución.

Dado que el número de coordinación más frecuente del Mn^{4+} es seis, y de acuerdo con todo lo expuesto antes, podría suponerse como posible estructura de la sustancia constituyente de la fase sólida estudiada, la siguiente:



(5.1)

cuya composición centesimal calculada : C (28'16%) H(3'27%) - N(16'43%) Mn(14'37%) está en muy buen acuerdo con la encontrada experimentalmente .

Los diagramas de A.T.D y T.G (Figura 4.72) pueden suministrar información complementaria acerca de la naturaleza de la sustancia constituyente de la fase sólida objeto de estudio.

El diagrama de A.T.D de la Figura 4.72 muestra un efecto endotérmico, centrado a 120°C, que no va asociado a pérdida de peso alguna, en el diagrama de T.G. Dicho efecto únicamente - cabría asignarlo a un cambio estructural en la muestra sólida, cambio que podría afectar bien a la estructura cristalina, bien a la molecular, o a ambas. A partir del diagrama de C.D.S. de la Figura 4.73, se ha calculado la magnitud de este efecto, encontrando (si se considera que la fase sólida está constituida por la especie compleja 5.1) que es del orden de una Kcal. por mol de complejo.

Centrado a 210°C aparece un acusado efecto endotérmico, asociado a una pérdida de peso del 71.1% del inicial. Dicho peso corresponde a la pérdida de tres moléculas de agua por mol de especie compleja 5.1 (Pérdida calculada de peso = 71.06%). La temperatura a que aparece dicho efecto es muy elevada, incluso para agua coordinada (38)(40), lo que sugiere que se trate de tres moléculas de agua procedentes de los seis iones HO^- coordinados. El calor absorbido, según este efecto (calculado a partir de la Figura 4.73) es de 877 cal. g^{-1} , valor muy superior al de sublimación del agua, lo que parece apoyar la hipótesis de la existencia de seis $-\text{OH}$ coordinados, según aparece en el esquema 5.1.

El efecto fuertemente exotérmico que aparece centrado a 300°C, y que termina a 320°C, se asigna a la rápida pirólisis de la parte orgánica de 5.1 y formación de MnO_2 . La pérdida acumulada de peso asociada a este efecto es del 77.2%, valor prácticamente coincidente con el calculado (77.25%).

El efecto exotérmico que se observa, centrado a 340°C, y que termina a 400°C) está asociado a una pérdida acumulada de peso del 80.0%. Aun cuando dicho efecto se encuentra a temperatura, muy baja, respecto a las que se indican en bibliografía (87) (88) para la transformación $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ (entre 500°C y 800°C, según los autores), cabría asignarlo a este efecto. La pérdida acumulada de peso, calculada para el mismo es del 79.34%, que está en muy buen acuerdo con el experimental, ya indicado.

Por último, a fin de obtener información acerca del estado de oxidación de los iones manganeso en la especie compleja 5.1, se ha determinado la susceptibilidad magnética de la fase sólida objeto de estudio, encontrando para la misma el valor de $\chi = 29.649 \times 10^{-6}$ (u.c.g.s) g^{-1} .

Considerando que la fase sólida esté constituida por hexa hidroxido, bis (1,3-dimetil-2,4-dioxo-5-nitroso-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-6-oxido) , μ -1,3-dimetil-2,4-dioxo-6-hidroxi-5-nitroso-1,2,3,4-tetrahidropirimidina, dimanganeso (IV) (esquema 5.1), se ha calculado, a partir de χ , el correspondiente momento magnético, habiéndose encontrado para el mismo el valor de :

$$\mu_{\text{eff}} = 3.73 \text{ M.B./ión manganeso.}$$

Este valor está dentro del intervalo de valores (3.8-4MB) encontrados (79) para el ión Mn^{4+} . En consecuencia, se puede suponer que se trata de un complejo de Mn^{IV} .

A la vista de todo cuanto se ha expuesto, se podría sugerir que la fase sólida formada en el sistema $\text{Mn}^{2+}/\text{L-H}$ esté constituida por la especie compleja cuya estructura se postula en la Figura 5.1. Ahora bien, todo esto no es más que una hipótesis, de entre varias posibles. No se puede descartar tampoco que la fase sólida estudiada pudiera estar constituida por una hidroxisal de manganeso (93).

5.2.5. - Sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$

La detección de posibles especies complejas, en el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$, en disolución acuosa, se ha llevado a cabo mediante técnicas conductimétricas, potenciométricas y espectrofotométricas.

La curva conductimétrica de valoración de L-H, en presencia de SO_4Fe , en relación molar $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/1$ (Figura 4.6), presenta un punto de equivalencia para $a=2$; lo que hace pensar que en la formación de una especie compleja de estequiometría definida por la relación $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/2$.

La asignación de una posible fórmula no resulta fácil, aun cuando cabrían varias posibles, tales como $\left[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2 \right]$ y $\left[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)(\text{OH})(\text{OH}_2)_3 \right]$, e incluso $\left[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6 \right] \left[\text{Fe}(\text{L}^-)_3 \right]_2$, entre otras.

La estequiometría dada por $\left[\text{Fe}^{2+} \right] / \left[\text{L}^- \right] = 1/2$ fué encontrada ya por Kuster (94) al estudiar el violurato de Fe^{2+} . Al analizar el trabajo de Kuster, Leermakers y Hoffman (44) proponen para la correspondiente especie compleja la fórmula $\text{Fe}^{\text{II}} \left[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_3 \right]_2$, a fin de compaginar los resultados de aquel autor con la estequiometría $\left[\text{Fe}^{2+} \right] / \left[\text{L}^- - \text{H} \right]$ encontrada por ellos. En el caso del violurato de Fe^{2+} , Cambi y Caganasso (95) se pronuncian a favor de la existencia del anión $\left[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_3 \right]^-$, al que consiguen identificar Faus y col. (96) en el triis violurato ferrato-II de trioctilmetilamonio.

Las correspondientes curvas potenciométricas de valoración del L-H en presencia de Fe^{2+} , en relación estequiométrica $\left[\text{Fe}^{2+} \right] / \left[\text{L} - \text{H} \right]$ igual a 1/1 y a 1/2 (Figuras 4.8 y 4.10) presentan, respectivamente, puntos de equivalencia para $a=1$ y $a=3$ y para $m=15$ y $m=4$.

El punto de equivalencia para $a=1$ puede asignarse a la formación de una posible especie compleja de estequiometría definida por la relación $\left[\text{Fe}^{2+} \right] / \left[\text{L}^- \right] = 1/1$, ya detectada por Tsuchiya (46). Considerando que el número de coordinación del Fe^{2+} es $n=6$ y al ligando, L^- como bidentado, cabría proponer para dicha especie compleja a fórmula $\left[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)(\text{OH}_2)_4 \right]^+$. El punto de equivalencia para $a=3$, puede asignarse a la formación de hidróxido de hierro-II, e cual aparece en el medio de valoración, observándose su oxidación lenta a hidróxido de hierro-III.

Para $m = 1.5$ aparece un punto de equivalencia, que podría asignarse a la formación de una posible especie compleja, de estequiometría definida por la relación $[Fe^{2+}]/[L^-] = 2/3$, (y una de cuyas fórmulas posibles sería: $[Fe^{II}(L^-)(OH_2)_3]^{2+}$), aun cuando, teóricamente, también podría corresponder a la formación de especies hidroxicomplejas, lo que no parece demasiado probable. El punto de equivalencia para $m = 4$, igual que el ya citado para $a = 3$, puede asignarse a la formación de hidróxido de hierro-II, tras la total neutralización de todo el L-H presente.

Los métodos espectrofotométricos de Job (67), Yoe-Jones (68) y Harvey-Manning (69) detectan una sola especie compleja, de estequiometría definida por la relación molar $[Fe^{2+}]/[L-H] = 1/3$. En el caso en que el ligando fuera el anión L^- , la citada especie compleja sería el tris-1,3-dimetil-violurato-ferrato-II, análogo al tris-violurato-ferrato-II descrito repetidamente en la bibliografía (44) (95) (96). Ahora bien, no deja de ser significativo que el anión $[Fe^{II}(L^-)_3]^-$ no haya sido detectado potenciométricamente. Dado que los métodos espectrofotométricos utilizados no permiten distinguir si el ligando es L^- ó $L-H$, no es posible desechar, a priori, la posible formación de la especie compleja catiónica $[Fe(L-H)_3(OH_2)_3]^{2+}$, cuya estequiometría también responde a la relación $[Fe^{2+}]/[L-H] = 1/3$, ya indicada.

Espectrofotométricamente utilizando el método de Yoe-Jones, se ha calculado β_3 , encontrando para la misma el valor de

$$\beta_3 = 1.18 \times 10^{11}$$

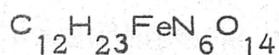
Este valor es del orden de diez veces superior al encontrado por Leer-makers y Hoffman (44) al utilizar el método de Edmonds y

Birnbaum (97) y del encontrado por Vandewalle y Nicole (98) cuando utilizan el método de Rossotti-Rossotti (99). Aun cuando las condiciones experimentales en que hemos operado difieren de aquellas en que lo hicieron los autores citados, nos parece una diferencia lo suficientemente significativa como para que no pueda ser justificada de momento. Sólo investigaciones posteriores, ya programadas, - podrían suministrar información acerca de la causa de la diferencia de valores ya indicada.

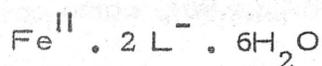
La utilización de los métodos de Bjerrum (56) y de Chaberek y Martell (55), han permitido obtener, para $K_1 = \beta_1$, el valor de 210×10^4 .

En el sistema $Fe^{2+}/L-H$, de intenso color azul, al concentrar se forma una fase sólida constituida por cristales brillantes, muy bien definidos, de color azul intenso, estables al aire por tiempo indefinido.

El análisis elemental de los citados cristales aparece indicado en el apartado 4.3.4. A partir de él, se ha determinado la siguiente fórmula empírica,



Aun cuando se requieran 24 átomos de hidrógeno, en lugar de los 23 encontrados, cabría suponer, en principio, que la fórmula empírica anterior correspondiera a la existencia, en la fase sólida, de iones Fe^{2+} , aniones L^- y agua, en las proporciones indicadas por:



a partir de las cuales cabría proponer diferentes fórmulas, tales como: $[Fe^{II}(L^-)_2(OH_2)_2] \cdot 4H_2O$, $[Fe^{II}(L^-)_3]_2[Fe(OH_2)_6] \cdot 12H_2O$ (que, en esencia, es la misma propuesta en su día por -

Leermakers y Hoffman (44)) y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tetraédrico (88) e incluso plano cuadrado (88), entre otras. Obviamente, no hay posibilidad de inclinarse preferentemente por ninguna de ellas, a la sola vista de la fórmula empírica .

La fase sólida objeto de estudio es poco soluble en agua, pero lo suficiente como para que haya podido obtenerse el espectro de absorción de la correspondiente disolución acuosa, tanto en la zona del ultravioleta como del visible.

El espectro de absorción, en la zona del ultravioleta (Figura 4.74) muestra dos máximos de absorción, a 220 nm y a 310 nm, asignables, respectivamente, a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ al igual que en el L-H. En dicho espectro se observan la desaparición, respecto al de L-H, de la banda centrada a 251 nm, asignada entonces a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en la especie molecular. La banda a 220 nm., asignada entonces a la especie aniónica L^- , se observa intensa y bien definida . Ello sugiere que de entre las dos especies, L-H y L^- citadas, sea L^- la especie presente, probablemente coordinada.

En la zona del visible (Figura 4.75) se observa una banda de absorción, ancha e intensa, centrada a 604 nm, la cual puede ser asignada a una transición electrónica de transferencia de carga (2). Dentro de esta ancha banda puede quedar incluidas las bandas, mucho menos intensas, que puedan originar las transiciones electrónicas d-d, tanto en campo octaédrico (96), como en el plano cuadrado y tetraédrico (88).

De acuerdo con todo lo indicado, es fácil comprender que el espectro de absorción visible-ultravioleta de la disolución acuosa estudiada, no aporta información estructural significativa.

El espectro de absorción de la fase sólida en la zona del infrarrojo, aparece representado en la Figura 4.76, en la que se han asignado las bandas que se han considerado más significativas.

Las bandas de absorción centradas a 3480 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} , son fácilmente asignadas a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica $\nu_{as}(\text{O-H})$ y $\nu_s(\text{O-H})$, respectivamente, de agua reticular, de cristalización. Las bandas centradas a 1250 cm^{-1} , 850 cm^{-1} y 635 cm^{-1} , se pueden asignar a las vibraciones de deformación y de rocking, $\delta(\text{O-H})$ y $\rho(\text{O-H})$ y $\rho(\text{O-H})$, respectivamente, de estas moléculas de agua.

A 2960 cm^{-1} y a 1348 cm^{-1} se observan dos bandas, asignables a $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ y a $\delta_s(\text{CH}_3)$, respectivamente.

La banda que se observa a 1690 cm^{-1} y el doblete de 1650 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} , son asignables a $\nu(\text{C=O})$. Estas bandas que aparecen a menores valores de número de ondas que en el L-H (1745 cm^{-1} , 1685 cm^{-1} y 1675 cm^{-1}), sugieren la existencia de uniones entre los grupos carbonilo del supuesto complejo de hierro-II, bien a moléculas de agua, mediante enlaces de hidrógeno, lo que, por otra parte, no debe extrañar, si se tiene en cuenta que este tipo de uniones han sido observadas por H. Gillier (100) al estudiar, mediante difracción de rayos X, los dihidratos de los viluratos de potasio.

Las bandas que aparecen centradas a 1545 cm^{-1} y a 1405 cm^{-1} se han asignado a $\nu(\text{C=C})$; estas bandas son mucho más intensas y aparecen a menor número de ondas que en el L-H, donde aparecen alrededor de 1600 cm^{-1} y de 1410 cm^{-1} . Si esta asignación

es correcta, supondría que el nivel electrónico del núcleo pirimidínico γ , por tanto, el doble enlace $C=C$, se ha modificado notablemente como consecuencia de la coordinación del ligando al ion Fe^{2+} .

La banda centrada a 1500 cm^{-1} , por su forma y posición, se ha asignado a $\nu(N=O)$. Dicha banda, que aparece intensificada, aparece asimismo desplazada desde 1540 cm^{-1} , respecto del L-H. Ello sugiere que el ligando se halla coordinado al ión Fe^{2+} , a través de este grupo 5-nitroso. Ahora bien, la banda asignable a $\nu(C-N)$, del $\bar{N}=\bar{O}$, aparece, tanto en el complejo como en L-H, a 1275 cm^{-1} . Todo ello puede interpretarse en el sentido de que la coordinación pueda tener lugar a través del átomo de oxígeno, y no del nitrógeno, en cuyo caso, se habría desplazado sensiblemente la banda asignable a $\nu(C-N)$.

A 1040 cm^{-1} se observa una banda que corresponde a la asignada en el L-H a $\nu(C-O)$, del oxígeno sustituyente en posición seis, banda que allí aparecía a 1030 cm^{-1} . Este desplazamiento -unido a la no aparición de banda asignable a $\nu(O-H)$ de fenol sugiere la existencia de coordinación del ligando a través del citado átomo de oxígeno, sustituyente en posición seis. En consecuencia, cabe pensar que el ligando sea L^- (como se dedujo a partir del análisis químico) y que este se coordina, como bidentado, a través de los átomos de oxígeno sustituyente en posición seis y del correspondiente al grupo 5-nitroso.

Por último, la banda que aparece alrededor de 380 cm^{-1} podría asignarse a $\nu(M-O)$.

A partir del valor de la susceptibilidad magnética χ , del sólido (apartado 4.3.4) se ha determinado el momento magnético

del ión Fe^{2+} coordinado, suponiendo que se trata (de acuerdo con el análisis químico y el espectro I.R.) de la especie química cuya composición responde a $\text{Fe}^{\text{II}} \cdot 2 \text{L}^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El momento magnético así calculado ha resultado ser

$$\mu_{\text{eff}} = 3.23 \quad \text{M. B. / ión Fe}^{2+}$$

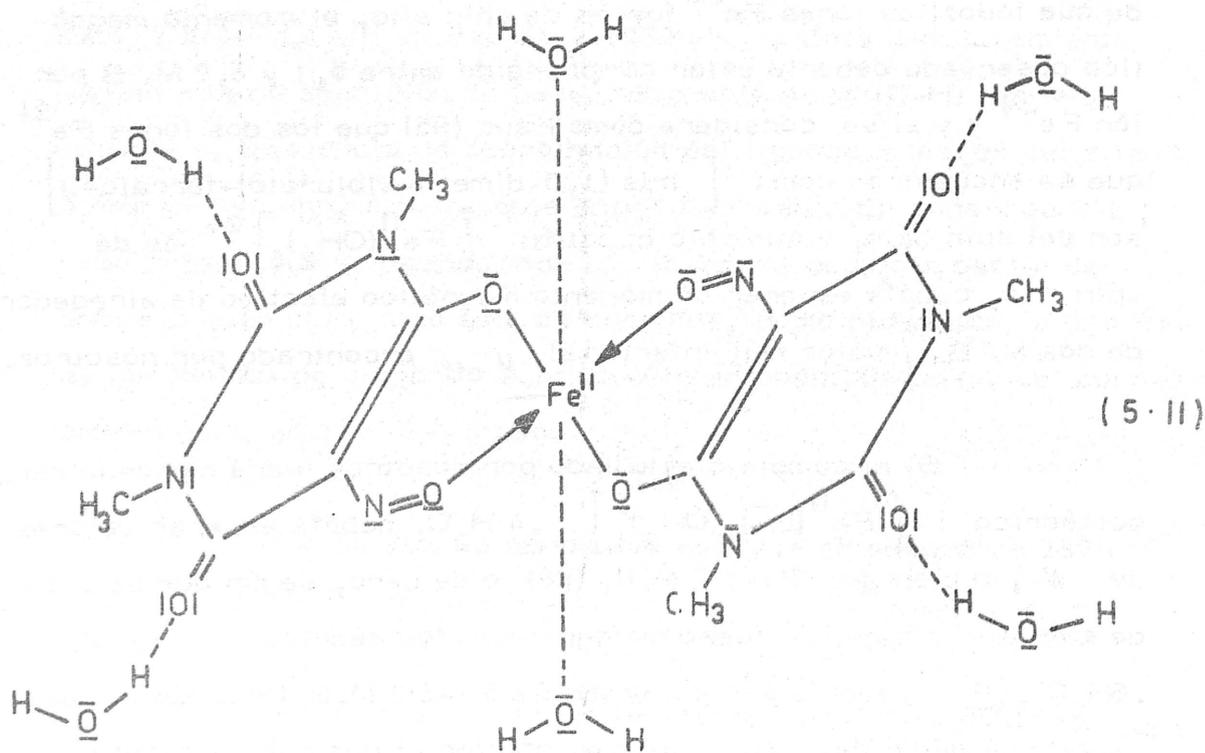
El cálculo teórico aproximado (101) indica que este momento corresponde a $n = 2.36$ electrones desapareados, por ión Fe^{2+} , sin que, debido a las aproximaciones efectuadas en este método de cálculo, el valor obtenido se muy fiable. Al aproximar al número entero más próximo, se podría considerar que $n = 2$ electrones por ión Fe^{2+} .

Si se considera que se trata, al igual que se ha descrito para el violurato de hierro-II (44)(95)(96), de la sal ferrosa del $[\text{tris}(1,3\text{-dimetil-violurato)-ferrato-II}]$ de hierro-II, en el caso de que todos los iones Fe^{2+} fuesen de spin alto, el momento magnético observado debería estar comprendido entre 5,1 y 5,7 M. B. por ión Fe^{2+} ; y si se considera como Faus (95) que los dos iones Fe^{2+} que se encuentran como $[\text{tris}(1,3\text{-dimetil-violurato)-ferrato-II}]$ son del spin bajo, y que sólo el catión $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ es de spin alto, cabría esperar un momento magnético efectivo de alrededor de dos M. B., valor muy inferior al μ_{eff} encontrado por nosotros.

Si el complejo estudiado por nosotros fuera mononuclear, octaédrico: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cabría esperar valores de μ , o bien de 5.1-5.7 M. B. (88) o de cero, según que se tratase de spin alto o bajo. Si fuese mononuclear tetraédrico, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, μ debería ser del orden de 5.1-5.2 M. B. (88). En ambos casos, el valor de μ_{eff} es muy inferior al que cabría esperar para las estequiometrías citadas. Ahora bien, si se tratase de un

complejo mononuclear $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ plano cuadrado, cabría esperar un μ comprendido entre 3'05 y 3'96 M.B (88). Precisamente dentro de este intervalo se encuentra comprendido el $\mu_{\text{eff}} = 3'23$ MB/ión Fe^{2+} , encontrado por nosotros. A la vista de todo ello cabría pensar en que pudiera tratarse de una especie compleja de este tipo. En tal caso, las moléculas de agua podrían encontrarse uniendo las moléculas complejas plano-cuadradas $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2]$ entre sí, a través de los grupos carbonilo no coordinados de L^- y también, como ocurre en el $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (88), a través de los iones Fe^{2+} , de forma que las moléculas plano cuadradas de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2]$ estuviesen separadas por moléculas de agua dispuestas de manera que el ión Fe^{2+} aparezca en el centro de un octaedro fuertemente distorsionado, como ocurre en el ya citado $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (88).

Todo cuanto se ha expuesto podría resumirse en la siguiente estructura posible:



El estudio del comportamiento térmico del supuesto complejo de hierro-II, se ha realizado a partir de los diagramas de A.T.D. y T.G. de la Figura 4.77 y de C.D.S. de la Figura 4.78.

En la Figura 4.77 se observa, en primer lugar, un fuerte efecto endotérmico, centrado a 120°C, que se asocia a una pérdida acumulada de peso del 19.9 %, respecto de la muestra original. Este efecto puede asignarse a la pérdida de agua, correspondiendo a la pérdida de seis moléculas de agua (pérdida calculada de peso igual al 20.31 %) por cada $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Es de señalar que tanto en la curva de A.T.D. y como en la de D.T.G y de T.G., se han podido comprobar que se trata de un efecto único y, por tanto, hay que considerar que las seis moléculas de agua son equivalentes, por lo que no cabe pensar en la existencia simultánea de moléculas de agua coordinadas y reticulares, sino sólo de estas últimas. Por otra parte, en la Figura 4.78 se ha calculado el calor adsorbido en este efecto, encontrándose que es de 621 cal. g⁻¹, valor prácticamente igual al correspondiente a la sublimación del agua sólida. Esto indica que las citadas moléculas de agua se encuentran en la red del $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, retenidas con una fuerza relativamente pequeña, prácticamente igual a la que corresponde al hielo, a 0°C. Esto hace suponer que, como ya se ha insinuado antes, el Fe^{2+} pueda presentar, en este caso, número de coordinación cuatro.

Los efectos exotérmicos que aparecen centrados a 220°C, 270°C, 295°C, 330°C y 375°C, se pueden asignar a pirólisis y combustión de la parte orgánica de la especie compleja $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2]$, aun cuando dentro de ellos puedan quedar incluidos algunos de los efectos correspondientes a la oxidación del hierro y a las transformaciones polimórficas de los óxidos, fundamentalmente del $\text{Fe}_2\text{O}_3(102)$. Estos efectos se pueden considerar concluidos a unos 500°C, tempe-

natura a la que se ha estabilizado el peso de la muestra, con una pérdida acumulada del 85.0%, valor que coincide con el calculado, suponiendo que el residuo sólido pueda ser Fe_2O_3 .

Por último, hemos de señalar que la densidad de la fase sólida estudiada ($\rho \approx 1.14 \text{ g.cm}^{-3}$) es relativamente baja; especialmente, si se le compara con las correspondientes a las especies complejas de Ni^{2+} y de Cu^{2+} ($\rho = 1.17$ y $\rho = 1.18$, respectivamente), lo que sugiere una estructura no compacta.

A la vista de todo cuanto se ha expuesto, se puede establecer que la fase sólida formada en el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$, en disolución acuosa, parece estar constituida por $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, donde $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2]$ pudiera ser una especie compleja plano-cuadrada. Los resultados encontrados por nosotros no están de acuerdo con los que cabría esperar para la sal ferrosa del tris (1,3-dimetil-violurato) de hierro-II, descrita en la bibliografía (44) (95)(96).

5.2.6. - Sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$

Las curvas conductimétricas y potenciométricas de valoración del L-H en presencia de Fe^{3+} aparecen representadas en las Figuras 4.7, 4.9 y 4.11, las cuales son de difícil interpretación.

En la Figura 4.7, correspondiente a un sistema con $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/1$, se observan dos puntos de equivalencia, para $a = 1.5$ y para $a = 2.75$. La asignación de estos puntos de equivalencia a la formación de especies complejas de estequiometría definida no resulta fácil. No obstante, si se tiene en cuenta que en medio ácido de $\text{pH} \leq 2$ se han detectado especies acuocomplejas dinucleares de

hierro-III, en las que los dos iones se encuentran unidos a través de dos grupos HO^- puentes (88) y que a medida que aumenta el pH se van formando especies más altamente condensadas, de mayor peso molecular, con un contenido más alto en iones HO^- (88); y si se tiene también en cuenta que para $a = 1.5$ y $a = 2.75$, los pH del sistema estudiado por nosotros son, respectivamente, de 4.28 y de 5.55, cabría pensar en la posibilidad de que tales puntos de equivalencia correspondiesen a la formación de especies hidroxicomplejas. Para $a = 1.5$, cabría pensar en la posibilidad de que se hubiese formado $\left[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OH}_2)_3 \right]^{3+}$, mientras que para $a = 2.75$, se podría suponer la formación de $\left[(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH}_2) \right]^+$, sin que esto pueda ser considerado más que como una mera hipótesis.

Aun cuando las curvas potenciométricas de valoración de L-H (en presencia de Fe^{3+}) sugieren la posible formación de especies hidroxicomplejas, no es posible establecer en forma inequívoca la estequiometría de las formadas en el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$.

Para el sistema de $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/1$, la curva potenciométrica de valoración presenta puntos de equivalencia para $a = 3$ y $a = 3.5$. El primero de tales puntos de equivalencia podría corresponder a la formación de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_3]$, o de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]$, entre otras. Ahora bien, dado que para $a = 3$, el pH es de 6.25, cabría considerar más probable la formación de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]$. El punto de equivalencia para $a = 3.5$ (pH = 8.03) podría asignarse a la formación de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH})_2]^-$, que podría haberse originado, al aumentar el pH, a partir de la especie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)]$, ya citada. Al valorar el sistema $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/2$ se observan puntos de equivalencia para $m = 4$, asignable también a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OH})_2]$, para $m \approx 4.8$, el cual no es fácil de asignar. Si fuese $m = 5$, se trataría de la formación de $2\text{L}^- + \text{Fe}(\text{OH})_3$.

La investigación espectrofotométrica del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ permite detectar diferentes especies complejas. El método de Job (Figura 4.40) pone de manifiesto la formación inicial ($t=3$ h) de una especie compleja estequiométrica definida por la relación $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/1$, la cual se transforma lentamente en otra de $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/2$, estable para $t \geq 600$ horas, coexistiendo ambas para tiempos intermedios. Dado que el método de Job no permite discernir si el ligando es L-H ó L^- , y que los espectros de las disoluciones con $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{L-H}]$ iguales a $1/1$ y $1/2$ (Figura 4.17) indican la presencia en el medio de L-H y de L^- , no es posible sugerir una posible fórmula para las dos especies complejas detectadas, las cuales también podrían ser las binucleares detectadas mediante las técnicas eléctricas antes discutidas, sin que sea posible hacer, con los datos de que se dispone ninguna afirmación concreta al respecto.

Las gráficas obtenidas al aplicar el método de Yoe-Jones (Figura 4.49) indican la existencia en el medio de varias especies complejas, de las que sólo se detecta claramente la de estequiometría definida por $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{L-H}] = 1/3$, la cual coincide con la definida cuando se aplica el método de las pendientes, de Harvey-Manning (Figura 4.57). En ambos casos se ha operado sin control del pH, resultando éste bajo, en todos los casos, por lo que quizá la especie compleja detectada podría ser $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_3]$, análoga a la que proponen Leemakers y Hoffman para el tris-violurato de hierro-II, aun cuando también podría tratarse de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-H})_3(\text{OH}_2)_3]^{3+}$ ya que los derivados pirimidínicos del tipo L-H pueden coordinarse como tales a cationes trivalentes (85).

La formación de fases sólidas en el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ no resulta tampoco fácil. La evaporación lenta de la disolución al aire conduce, al cabo de al menos un mes, a una fase sólida consti-

tuida por cristales aciculares, prácticamente de igual forma que los de L-H, pero de color más o menos pardo, en función de la velocidad de la evaporación. El análisis químico de los mismo (véase apartado 4.3.5) pone de manifiesto la presencia de un 0'5 % de hierro, aproximadamente (variando ligeramente de unas muestras a otras); el resto de los valores analíticos coinciden prácticamente con los de L-H. La recristalización de estos cristales conduce a la aparición de otros cristales de igual forma y color azul pálido con un contenido en hierro análogo al de los anteriormente citados; el cambio de coloración experimentado hace pensar en la reducción de los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} , sin que sea posible sugerir cual es el posible agente reductor.

Los espectros de absorción, en la zona del ultravioleta, de la disolución acuosa de los cristales pardos y de los azulados son prácticamente coincidentes entre sí (Figura 4.79) y ambos coinciden cualitativamente con el de L-H.

En la zona del visible, el espectro de una disolución acuosa de los cristales pardos va evolucionando desde el que se observa en la Figura 4.80 (correspondiente a una disolución recién preparada) hasta transformarse (a los dos días de preparada) en el de la Figura 4.81, el cual presenta una banda de absorción intensa, centrada a 604 nm, la cual coincide con la observada para el complejo de Fe-II, postulado como $[Fe^{II}(L)_2] \cdot 6H_2O$ (véase apartado 5.2.5.).

Las medidas de susceptibilidad magnética muestran, en ambos tipos de cristales, que no son paramagnéticos, lo que no debe extrañar, dada la naturaleza del L-H y el bajo contenido en hierro.

Los espectros de absorción, en la zona del infrarrojo, coinciden con los del L-H (Figura 4.82).

Cuando la disolución acuosa de $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ se deja concentrar más aun al aire se forma un gel fuertemente hidratado, de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Los diagramas de A.T.D. y de T.G. de la fase sólida objeto de estudio (Figura 4.83) son prácticamente coincidentes con los obtenidos por Galisteo para el dihidrato de la forma dimerica del ácido 1,3-dimetil-violúrico (34). En nuestro caso queda un residuo sólido del 0.17% del peso inicial de la muestra. Este residuo corresponde a Fe_2O_3 , procedente del hierro presente inicialmente, en proporción del 0.15%, en la muestra.

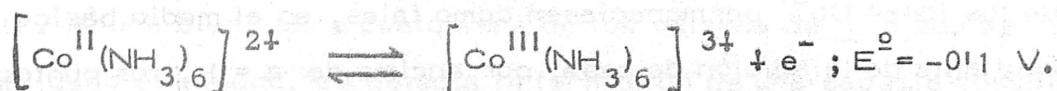
A la vista de todo cuanto se acaba de exponer, se puede sugerir que, en el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{L-H}$ en disolución parecen formarse diferentes especies complejas de hierro-II, en las que la relación metal/ligando es igual a 1/1, 1/2 y 1/3. Dichas especies pueden tener grupos hidroxilos coordinados en relación $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{HO}^-]$ que podría ser tanto mayor cuanto más elevado es el pH del medio. Al concentrar las disoluciones se obtienen primero cristales del dihidrato de la forma dimerica del L-H impurificados con hierro-III. Cuando el sistema se aproxima a la sequedad, se observa la formación de un gel, fuertemente hidratado, de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

5.2.7.- Sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$

El sistema de partida es el $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$; ahora bien, es probable que, con el transcurso del tiempo, el sistema se vaya transformando, en mayor o menor grado, en otro sistema --

$\text{Co}^{3+}/\text{L-H}$; o, mas probablemente, en $(\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+})/\text{L-H}$.

Esta transformación es fácil en presencia de agentes complejantes y, especialmente, en medio básico. En efecto, aunque en un medio acuoso exento de agentes complejantes la oxidación $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + e^-$; $E^\circ = -1.184 \text{ V}$ es muy difícil, ésta se facilita, bajo el punto de vista termodinámico, en presencia de ciertos agentes complejantes, tales como el amoníaco (87), en cuyo caso:



Es posible que en presencia de L-H y/o L^- , pueda descender asimismo el potencial de oxidación del Co^{2+} complejado, de forma análoga a como ocurre en el caso del NH_3 .

Por otra parte, es bien sabido que, a partir de ciertos complejos mononucleares de Co^{3+} , en los que los ligandos se unen a este ión a través de átomos de nitrógeno, pueden formarse complejos bi o polinucleares en los que los iones Co^{3+} se unen entre sí mediante HO^- , H_2N^- , HN^{2-} y $\text{O}_2 =$ (88). En nuestro caso, no hay razón alguna para pensar que los posibles complejos mononucleares de Co^{3+} -que podrían haberse formado inicialmente a partir de los correspondientes de Co^{2+} - no puedan unirse en forma análoga a la indicada (88), cuando el sistema se encuentre en determinadas condiciones. En las condiciones experimentales en que se obtienen las curvas conductimétrica y potenciométrica de valoración, no podría descartarse a priori la posible formación de especies complejas bi o polinucleares de Co^{3+} , en las que estos iones se encontrasen unidos entre sí a través de puentes HO^- ; incluso, aunque parece menos probable, se podría pensar en la existencia de puentes L^- .

Todo esto hace muy difícil la asignación de posibles fórmulas a las especies complejas detectadas en disolución.

La curva conductimétrica de valoración presenta puntos de equivalencia para $a = 1.4$ ($\text{pH} = 9.1$), $a = 2.3$ ($\text{pH} = 9.7$) y $a = 3.0$; los cuales no resultan, en absoluto fáciles de asignar.

Si, a pesar de todo lo dicho anteriormente se considera que los iones Co^{2+} permaneciesen como tales, en el medio básico resultante de la adición de base, por encima de $a = 1$, los puntos de equivalencia citados podrían corresponder a la formación de especies complejas tales como $\left[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^-)\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^-)(\text{OH}_2)_3 \right]^-$ ($a = 1.5$) y $\left[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^-)_3 \right]^-$ ($a = 2.33$), y de $\text{L}^- + \text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ ($a = 3$). Ahora bien, dado lo elevado del pH del medio, no es aventurado pensar que una gran parte, o todos los iones cobalto sean Co^{3+} . En este último caso tampoco es fácil sugerir especies complejas asignables a los citados puntos de equivalencia; aun cuando para $a = 1.5$ podría asignarse $\left[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^-)\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH})\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)(\text{OH}_2)_3 \right]^{3+}$, y para $a = 3$, las especies $\left[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3 \right]$ ó $\left[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2 \right]$.

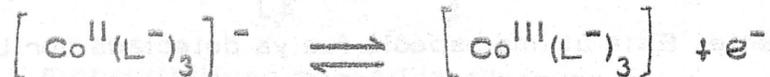
Las curvas potenciométricas de valoración del L-H en las condiciones definidas por $\left[\text{Co}^{\text{II}} \right]_0 / \left[\text{L-H} \right]_0 = 1/1$, presentan un punto de equivalencia para $a = 1$, el cual podría asignarse a la formación de una especie compleja $\left[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^-)(\text{OH}_2)_4 \right]^+$ ó, más probablemente, $\left[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)(\text{OH}_2)_4 \right]^{2+}$.

La curva potenciométrica de valoración del L-H en el sistema $\left[\text{Co}^{2+} \right] / \left[\text{L-H} \right] = 1/2$ no aporta ningún resultado significativo.

Es obvio que las posibles fórmulas antes indicadas no pueden ser consideradas más que como meras hipótesis. Únicamente,

a la vista de los antecedentes bibliográficos (38) y de los resultados obtenidos por nosotros, cabe pensar en la existencia (para $a \geq 1$) de posibles especies bi o polínucleares de cobalto-III, con uniones por puentes HO^- .

La aplicación del método espectrofotométrico de Job al sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$ (Figura 4.41) permitió observar, en primer lugar, que la absorbancia varía, aumentando, en función del tiempo (t). Ahora bien, para cualquiera de los valores de t a que se ha aplicado el método, se detecta la formación de una especie compleja de estequiometría definida por la relación metal/ligando igual a $1/3$. Es de señalar que para $t < 24$ horas, los valores de absorbancia neta eran muy pequeños (inferiores a $24 \cdot 10^{-3}$ unidades). El aumento de absorbancia, en función del tiempo, se puede interpretar como debido a la lenta oxidación de:

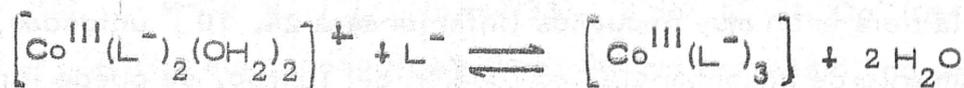
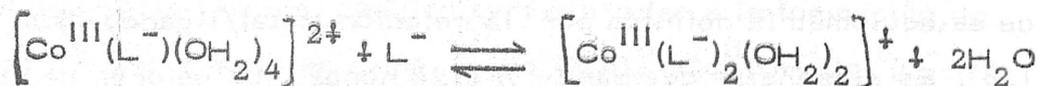
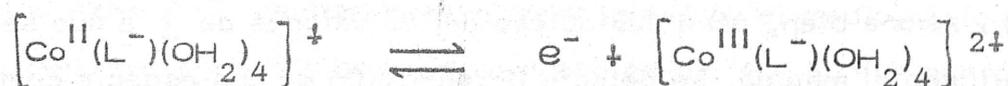
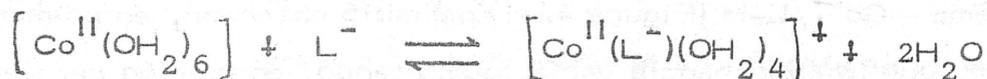


oxidación ya sugerida por Leermakers y Hoffman (44). En consecuencia, cabe esperar que la especie compleja final más estable sea de cobalto-III.

También el método de Yoe-Jones (Figura 4.50) pone de manifiesto la existencia de una especie compleja, de relación metal/ligando igual a $1/3$, aun cuando la forma de las curvas sugiere la existencia en el medio de más de una especie compleja.

La aplicación del método de las pendientes, de Harvey y Manning, sólo conduce a resultados significativos cuando han transcurrido al menos 7 horas entre la preparación de las disoluciones y la medida. Los resultados obtenidos por este método (Figura 4.58) hacen suponer la formación sucesiva de tres especies complejas,

posiblemente de cobalto-III, de estequiometría definida por valores de la relación metal/ligando iguales a 1/1, 1/2 y 1/3. En consecuencia, a la vista de todo ello, se podría suponer que, en las condiciones en que se ha operado al aplicar los métodos espectrofotométricos indicados, el proceso de formación de las especies complejas podría transcurrir según :



siendo posiblemente el $\left[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3 \right]$ el detectado espectrofotométricamente. Esta última especie fue ya detectada por Leermakers y Hoffman (44).

De todo cuanto se ha expuesto se deduce que las posibles especies complejas detectadas en el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L}-\text{H}$ en disolución acuosa son, probablemente, de Co^{3+} . Cuando se opera en medio básico no se puede descartar la existencia de especies bi o polinucleares de Co^{3+} , en las que estos iones se encuentren unidos entre sí mediante puentes HO^- . Cuando no se controla el pH del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L}-\text{H}$, parece tener lugar la formación de especies mononucleares de Co^{3+} , de las que la más estable es, probablemente, la ya citada $\left[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3 \right]$.

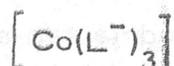
La constante de equilibrio del proceso de formación del $\left[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3 \right]$, calculada siguiendo el método de Yoe-Jones, es

$$\beta_3 = 117 \times 10^{13}$$

La disolución acuosa de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$ y L-H, en la que $[\text{Co}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/1$, presenta un intenso color naranja. Al concentrar la misma aparece una fase sólida constituida por microcristales de color rojo oscuro, poco solubles en agua. El análisis químico elemental de los mismo ha permitido obtener los resultados que se expresan en el apartado 4.3.6, a partir de los cuales se ha llegado a la siguiente fórmula empírica:



Teniendo en cuenta la composición del L-H y del L^- , al fórmula empírica antes indicada se puede transformar fácilmente en la siguiente fórmula:



asignable a la sustancia constituyente de la fase sólida objeto de estudio.

La susceptibilidad magnética experimental de este sólido es de $\chi = -2151 \times 10^{-6} \text{ u.c.g.s g}^{-1}$. En consecuencia, al tratarse de una sustancia no paramagnética se puede establecer que el cobalto presente en el $[\text{Co}(\text{L}^-)_3]$ debe estar como Co^{3+} , tal como se había sugerido antes. En este caso, el complejo sería de spin bajo o de campo fuerte.

El espectro electrónico de la sustancia constituyente de la fase sólida, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3]$, puede aportar información de tipo estructural acerca de la misma.

Al no disponer del equipo necesario para obtener dicho espectro a partir de una muestra sólida, se ha obtenido el espectro de absorción, en las zonas del ultravioleta y del visible (Figura 4.84), de una disolución acuosa saturada de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)]$. Dicho espectro presenta bands de absorción con máximas a 220nm, 312nm y 365nm.

Las bandas con máximas de absorción a 220nm y a 312nm corresponden a las bandas que presenta el L-H a 224 nm y a 312 nm, las cuales fueron asignadas a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (de la forma L^-) y a una transición $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente. La intensificación de la banda correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en el L^- ($\lambda = 220\text{nm}$) y la desaparición de la banda asignable a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en el L-H ($\lambda = 251\text{ nm}$) sugiere la exclusiva presencia de L^- (y no de L-H) en la sustancia objeto de estudio. Ello nos lleva a considerar que, en efecto (como se había deducido a partir del análisis químico), el ligando coordinado es el anión L^- .

Por otra parte, a 365 nm se observa una banda muy ancha y asimétrica, que, en principio, podría ser asignada a una transición $d-d$; sin embargo, a la vista de la intensidad de la citada banda, parece más probable que esta banda corresponda a una transición de transferencia de carga y que, a la vez incluya la banda correspondiente a la transición $d-d$ citada.

El espectro de absorción del $[Co^{III}(L^-)_3]$ sólido en la zona del infrarrojo (Figura 4.85) muestra la desaparición, con respecto al espectro del L-H (Figura 4.3) de las bandas correspondientes a $\nu(O-H)$ y $\delta(O-H)$ del grupo $-O-H$ fenólico, lo cual no debe extrañar si el ligando es L^- , y no la molécula L-H.

A 2950cm^{-1} , 1470 cm^{-1} y a 1365cm^{-1} se observan tres bandas, asignables a $\nu_{as}(-CH_3)$, $\delta_{as}(-CH_3)$ y a $\delta_s(-CH_3)$, respectivamente.

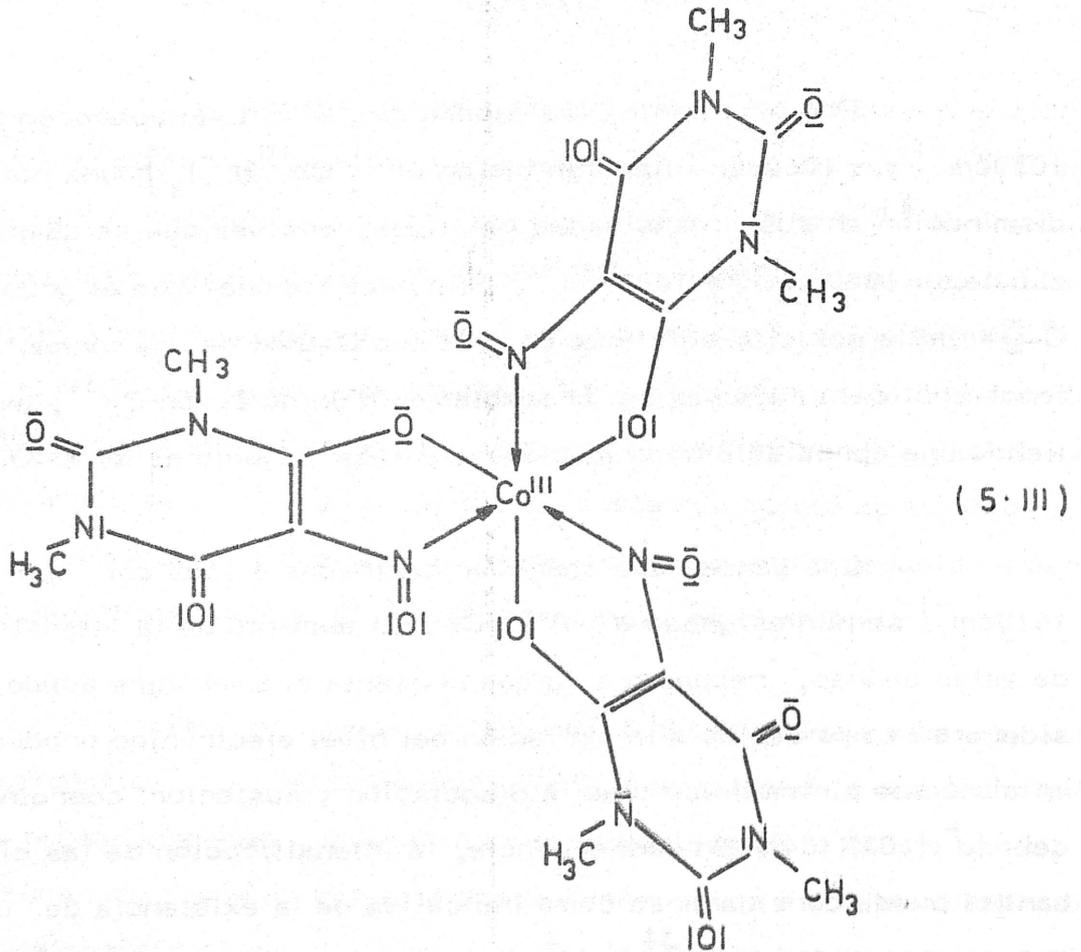
Las dos bandas que se observan a 1725 cm^{-1} y 1675 cm^{-1} son asignables a $\nu(C=O)$. La banda de 1725cm^{-1} aparece a valores de $\bar{\nu}$ más bajos que en el L-H (1745cm^{-1}), lo que sugiere la intervención de un grupo C=O en la unión metal-ligando.

Por otra parte, las bandas que en el L-H aparecen a 1030cm^{-1} y a 1060cm^{-1} han sufrido en el $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3]$ una notable disminución en sus intensidades relativas, a la vez que se desplazan hasta 1060cm^{-1} y 1085cm^{-1} . Ello hace suponer que el grupo $\text{C}-\bar{\text{O}}-$ de la posición seis (que en L-H era $\text{C}-\bar{\text{O}}-\text{H}$ de una forma fenol-enólica) se encuentra probablemente unido al ión Co^{3+} , existiendo una apreciable contribución de enlace π junto al σ C-O.

Las bandas que aparecen centradas a 1560cm^{-1} y a 1410cm^{-1} se han asignado a $\nu(\text{C}=\text{C})$. El aumento de la intensidad de estas bandas, respecto a la que presenta el L-H libre puede considerarse como debido a la variación del nivel electrónico producida en el núcleo pirimidínico tras la disociación y posterior coordinación del L^- (103)(104). En consecuencia, la intensificación de las citadas bandas puede considerarse como indicativa de la existencia de una especie compleja de Co^{3+} y L^- .

La banda centrada a 1522cm^{-1} , asignada a $\nu(\text{N}=\text{O})$, se ha intensificado respecto de L-H y, asimismo, se ha desplazado 18cm^{-1} hacia frecuencias menores. Ello parece indicar que el ligando se halla coordinado al ión Co^{3+} , a través de este grupo 5-nitroso. Por otra parte, la banda centrada a 1250cm^{-1} que se ha asignado a $\nu(\text{C}-\text{N})$ de $\text{C}-\bar{\text{N}} = \bar{\text{O}}$, aparece desplazada respecto de L-H, donde aparece a 1275cm^{-1} . Esto puede considerarse como indicativo de que la coordinación del grupo 5-nitroso al Co^{3+} tiene lugar a través del átomo de nitrógeno.

Todo cuanto se acaba de exponer permite proponer, como posible para el $[\text{Co}(\text{L}^-)_3]$ la siguiente estructura:



Los diagramas de A.T.D. y T.G. (Figura 4.86) y de C.D.S. (Figura 4.87) son relativamente simples. En dichos diagramas se observa que el $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3]$ es estable por debajo de 250°C , iniciándose a dicha temperatura una descomposición casi imperceptible, que se hace rápida a partir de 290°C . A esta temperatura se inicia la pirólisis de los ligandos, seguida de la rápida combustión de los radicales producidos, originando dicha combustión dos fuertes efectos exotérmicos, centrados a 350°C y 390°C . A 390°C los efectos han concluido con una pérdida acumulada de peso del 86.18% . El producto final de la combustión, en las condiciones en que se ha operado, debe ser Co_3O_4 . Para la formación de dicho óxido, a partir de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3]$ cabe esperar una pérdida acumulada de peso del 86.84% .

A partir del C.D.S. (Figura 4.87) se ha calculado el calor de combustión del $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3]$, para dar Co_3O_4 , encontrándose que $\Delta H = 548 \text{Kcal. mol}^{-1}$ en las condiciones experimentales fijadas.

Todo cuanto se ha expuesto parece indicar que el constituyente de la fase sólida es el $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3]$, que se había considerado como el más estable, debido al efecto quelato, en el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$ en disolución, cuando no se controla el pH del medio.

5.2.8. - Sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$

Cuando se prepara una disolución 10^{-4} M en $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$ y 10^{-4} en L-H, el pH de la misma es 4.55. Si las concentraciones son 10^{-4} M en L y 5×10^{-5} M en $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$, el pH es igual a 4.58. En ambos casos, el pH es inferior al de una disolución acuosa 10^{-4} M de L-H (pH = 4.64) y mucho menor que el de otra disolución acuosa 10^{-4} M de $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$ (pH = 6.04). Los citados descensos del pH en el sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$, pueden considerarse, en ambos casos, como indicativos de la formación de complejos de Ni^{2+} , a los que se han coordinado aniones L^- . Las estequiometrías de las posibles especies complejas formadas en el sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$ en disolución pueden ser deducidas a partir de los puntos de equivalencias observadas en las curvas conductimétricas y potenciométricas de valoración de L-H en presencia de Ni^{2+} (Figuras 4.6 y 4.8).

En la Figura 4.6 se observa un punto de equivalencia para $a = 1$, lo que indica la formación de una especie compleja en la que $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{L}^-] = 1/1$, especie ya detectada por Vandewalle y Nicole (98). Si se supone que L^- actúa como ligando bidentado, y se considerase que el ión Ni^{2+} presenta número de coordinación igual a seis, cabría asignar a dicha especie compleja la fórmula $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)(\text{OH}_2)_4]^+$. Esta misma especie se detecta también en la correspondiente curva potenciométrica de la Figura 4.8, en la que se observa un punto de equivalencia para $a = 1$. Por otra parte, al valorar la disolución en

la que $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{L-H}]_0} = 1/2$ (Figura 4.10) se observa un punto de equivalencia para $m = 2$, el cual podría asignarse a la formación de una especie compleja de estequiometría definida por la relación $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{L}^-]} = 1/2$, especie también detectada por Vandewalle y Nicole (98), a la que podría asignarse la fórmula $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2]$.

Los métodos espectrofotométricos de Job (Figura 4.42) y de Uoe-Jones (Figura 4.51) ponen de manifiesto, respectivamente, la formación de especies complejas de relación estequiométrica $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$ iguales a $1/2$ y a $1/3$. La primera de ellas podría corresponder a la $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2]$ ya citada, mientras que la segunda podría ser una especie compleja aniónica $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_3]^-$, análoga a la especie $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3]$, a la que nos hemos referido anteriormente.

El método de las pendientes (Figura 4.59) pone de manifiesto la formación de dos especies complejas de $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{L-H}]}$ igual a $1/1$ y a $1/2$, las cuales podrían ser las mismas a las que se ha hecho referencia anteriormente.

Los métodos de Bjerrum (56) y algebraico directo (55) no han resultado de utilidad a la hora de calcular las constantes de estabilidad de las especies complejas detectadas.

La constante de equilibrio β_3 , del proceso de formación de la hipotética especie compleja $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_3]^-$, calculada según el método de Yoe-Jones (68), ha resultado ser

$$\beta_3 = 1.18 \times 10^{10}$$

Los valores de β_1 y β_2 , que fueron calculados por Vandewalle y Nicole (98) por el método de Rossotti y Rossotti (99), son los siguientes:

$$\beta_1 = 5.17 \times 10^3$$

$$\beta_2 = 1.13 \times 10^7$$

Aun cuando los citados autores operan en un medio de fuerza iónica igual a 0.15 M, de NO_3Na (por lo que los valores de β_1 y β_2 encontrados por ellos no son comparables con el β_3 , determinado por nosotros), a partir de los valores de β_1 , β_2 y β_3 , se podría llegar a determinar los valores, al menos con fines orientativos, que toman las correspondientes constantes de estabilidad.

Dichas constantes serían:

$$K_1 = 5.17 \times 10^3$$

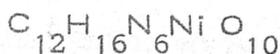
$$K_2 = 2.13 \times 10^3$$

$$K_3 = 1.14 \times 10^3$$

las cuales disminuyen, como es habitual, a medida que aumenta el valor del subíndice i de K_i .

Siguiendo el método experimental descrito en el apartado 3.4.8, se obtuvo una fase sólida constituida por cristales tabulares de color verde claro.

El análisis químico de los citados cristales suministró los resultados que se expresan en el apartado 4.3.7. A partir de ellos se llega a la fórmula empírica:



la cual puede corresponder, en principio, a $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2$

El momento magnético μ_{eff} del ión níquel, calculado para $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2$ a partir de la susceptibilidad magnética medida, resultó ser:

$$\mu_{\text{eff}} = 3.19 \text{ M.B.}$$

que corresponde a la presencia de dos electrones desapareados por cada ión níquel, lo que indica que se trata de iones Ni^{2+} , los cuales



podrían estar situados en campos, bien tetraédrico, o más probablemente octaédrico, ya que en un campo plano cuadrado μ_{eff} sería igual a cero.

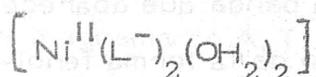
El espectro de absorción de una disolución acuosa de $\text{Ni}^{II}(\text{L}^-)_2(\text{OH})_2$ presenta en la zona del ultravioleta (Figura 4.88) bandas con máximos a 220 nm y a 312 nm. La intensidad de la primera de ellas (unida a la desaparición de la banda centrada a 251 nm, para L-H) sugiere que el ligando coordinado es L^- . En la zona del visible (Figura 4.89) el espectro presenta dos bandas de absorción; la primera - en forma de hombro - puede considerarse centrada a 470 nm ($\bar{\nu} = 21\,277\text{ cm}^{-1}$) y es asignable a una transición $3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}$, del Ni^{2+} en campo octaédrico; la otra, centrada a 725 nm, ($\bar{\nu} = 13\,793\text{ cm}^{-1}$) es asignable a $3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}$, en igual ión y campo.

Por otra parte, el cociente entre los números de onda a que aparecen centradas estas bandas es de 1.54. A partir de este valor, y mediante la utilización del diagrama de Tanabe-Sugano(2) para un sistema d^8 , se ha calculado el valor de $B = 702\text{ cm}^{-1}$ (el cual es igual al 68% del B correspondiente al Ni^{2+} libre) y el de la energía de escisión de los niveles d , en el campo de los ligandos ($\Delta_o = 7722\text{ cm}^{-1}$).

Para el Ni^{2+} en campo octaédrico cabría esperar una tercera banda, correspondiente a la transición $3A_{2g} \rightarrow 3T_{2g}$, la cual no ha podido ser observada por nosotros, debido a limitaciones técnicas del equipo Beckman Acta C-III utilizado. Precisamente es ésta la transición más importante para el Ni^{2+} , ya que "para una configuración d^8 , Δ_o es, siempre, la energía de la primera transición" (2). Aun cuando, como ya se ha indicado, no ha sido posible registrar la banda correspondiente a esta transición, sería posible

calcular el valor de $\bar{\nu}$ a que debe aparecer. Ello se podría hacer de dos formas; una, según lo indicado anteriormente (2), en cuyo caso, la frecuencia de la banda correspondiente a la transición $3A_{2g} \rightarrow 3T_{2g}$, sería igual a Δ_o , es decir, igual a 772 cm^{-1} ($\lambda = 1295 \text{ nm}$). La otra forma de cálculo sería a partir del correspondiente diagrama de Tanabe-Sugano, para una confirmación d^8 , - partiendo del valor $\Delta_o/B = 11$. En este último caso se obtiene que $E/B = 12$, por lo que E resultaría corresponder a $\bar{\nu} = 8424 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 1187 \text{ nm}$). Naturalmente, al no haber podido registrar la banda correspondiente a la transición $3A_{2g} \rightarrow 3T_{2g}$, y, por tanto, a $\bar{\nu} = 8424 \text{ cm}^{-1}$ tanto el valor calculado de B como el de Δ_o , deben ser tomados con reservas. Respecto a este último valor cabría decir únicamente, que Δ_o es del orden de ocho mil cm^{-1} , el cual es algo inferior al correspondiente al $[\text{Ni}^{II}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, para el cual $\Delta_o = 8500 \text{ cm}^{-1}$ (2).

De acuerdo con todo cuanto se acaba de exponer, cabe suponer que el $\text{Ni}^{II}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2$ presente estructura octaédrica, posiblemente distorsionada, debido a las diferencias entre los ligandos coordinados, con lo que se podría formular como:



El espectro de absorción, en la zona del infrarrojo de la fase sólida formada en el sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$ (Figura 4.90) muestra bandas de absorción centradas a 3460 cm^{-1} , 3300 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} y 740 cm^{-1} , las cuales podrían asignarse, respectivamente, a $\nu_{\text{as}}(\text{O-H})$, $\nu_{\text{s}}(\text{O-H})$, $\delta(\text{O-H})$ y $\nu(\text{O-H})$ de agua coordinada.

La banda centrada a 1732 cm^{-1} , asignable a $\nu(\text{C=O})$ aparece desplazada e intensificada respecto de L-H. Asimismo, el doblete que aparece a 1670 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} , es asignable a $\nu(\text{C=O})$,

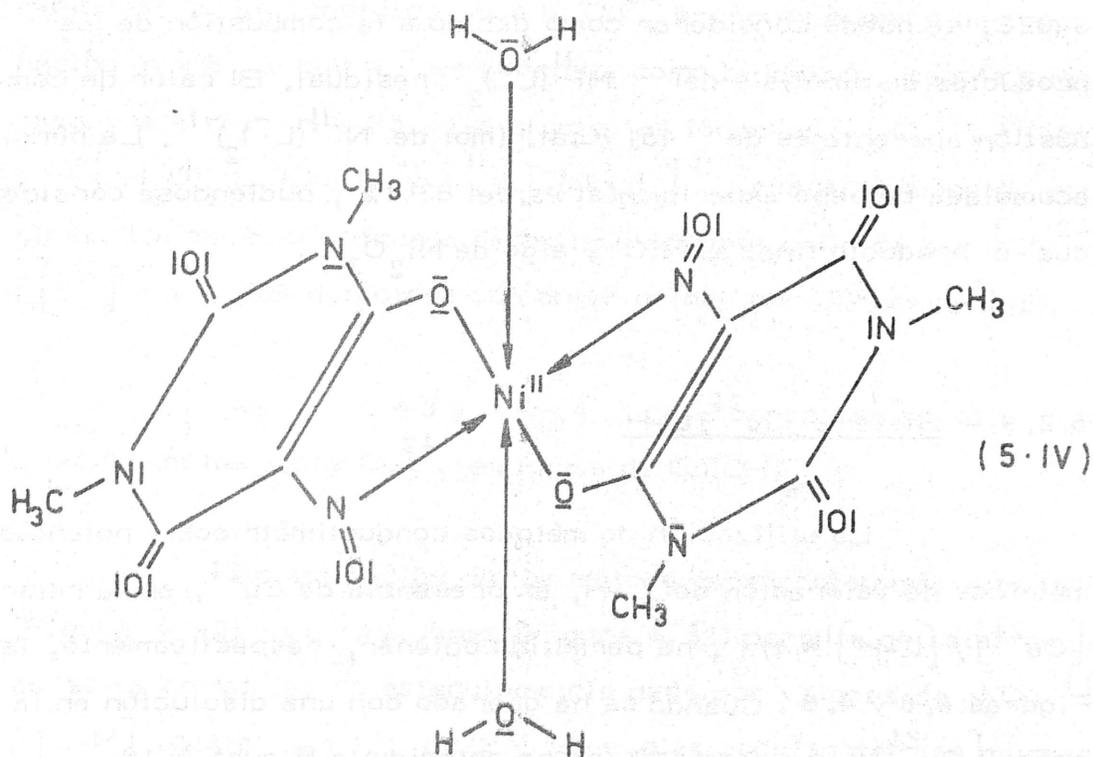
igual que en L-H. El desplazamiento y la intensificación de la primera de tales bandas sugiere la modificación de la densidad electrónica en una de las uniones C-O, como consecuencia de la estabilización, al coordinarse, de uno de tales grupos, el cual podría intervenir en la tautomería de L-H expresada en el apartado 1.2.

La banda que se observa a 1600 cm^{-1} , es asignable a $\nu(\text{C}=\text{C})$, igual que en L-H. Dicha banda aparece muy intensificada en la especie compleja, respecto de L-H, lo que puede considerarse como indicativo de la coordinación del ligando en su forma aniónica derivada del enol, al Ni^{2+} (103). La banda centrada a 1440 cm^{-1} es, asimismo, asignable a $\nu(\text{C}=\text{C})$.

Las bandas que aparecen a 1555 cm^{-1} y a 1265 cm^{-1} son asignables, respectivamente, a $\nu(\text{N}=\text{O})$ y a $\nu(\text{C}-\text{N})$ del $\text{N}=\text{O}$; estas bandas, en el L-H aparecen a 1540 y a 1275 cm^{-1} . El desplazamiento de tales bandas sugiere la coordinación del átomo de nitrógeno del $\text{-}\bar{\text{N}} = \bar{\text{O}}$, al ión Ni^{2+} .

Por otra parte, la banda que aparece a 1050 cm^{-1} es asignable a $\nu(\text{C}-\text{O})$, derivado de la forma fenol-enólica (1.1) - correspondiente al oxígeno sustituyente en seis. El desplazamiento de esta banda, respecto de la del L-H sugiere la coordinación de dicho átomo de oxígeno al ión Ni^{2+} , con lo que el ligando debe ser L^- y coordinarse como bidentado.

Todo cuanto se ha expuesto permite sugerir para la especie compleja de níquel objeto de estudio, la posible estructura :



Los resultados obtenidos a partir de los diagramas de A.T.D. y de T.G. de la Figura 4.91 están de acuerdo con la estructura postulada.

En el diagrama de A.T.D. se observa un fuerte efecto endotérmico, centrado a 230°C , que va asociado a una pérdida de peso del 810 %. Dicho efecto es asignable a la pérdida de dos moles de H_2O por peso fórmula de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2]$. La pérdida teórica de peso calculada para este efecto 7178 %. — A partir del diagrama de C.D.S. de la Figura 4.92, se ha calculado la energía necesaria para eliminar el agua citada, encontrándose que es de $722 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$. A la vista de este valor, y de la citada temperatura de 230°C , se puede establecer que las moléculas OH_2 deben estar fuertemente unidas al Ni^{2+} .

El fuerte efecto exotérmico que aparece centrado a 340°C, se puede considerar como debido a la combustión de los productos de pirólisis del $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2$ residual. El calor de combustión aparente es de 451 Kcal. (mol de $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2$)⁻¹. La pérdida acumulada de peso experimental es del 83.8%, pudiéndose considerar que el producto final es NiO y algo de Ni_2O_3 .

5.2.9. - Sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$

La utilización de métodos conductimétricos y potenciométricos de valoración del L-H, en presencia de Cu^{2+} , en la relación $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}] = 1/1$, ha permitido obtener, respectivamente, las Figuras 4.6 y 4.8. Cuando se ha operado con una disolución en la que $[\text{Cu}^{2+}]/\text{L-H} = 1/2$, se ha obtenido la Figura 4.10.

En la Figura 4.6, se observa un punto de equivalencia para $a = 2$, el cual indica la posible formación de una especie compleja de estequiometría definida por la relación $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L}^-] = 1/2$ o bien, de una especie compleja monohidroxilada, en la que $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L}^-] = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{HO}^-] = 1/1$. Si se tiene en cuenta lo encontrado por Leermakers y Hoffman (44), cabría suponer que es la primera de las especies citadas la que se habría formado. Teniendo en cuenta trabajos precedentes con ligandos análogos al que ahora se estudia (34)(38)(40) cabría pensar en que se tratara de la especie compleja $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH})_2]$, en la que L^- se coordina como ligando bidentado.

En las Figuras 4.8 y 4.10 se observan puntos de equivalencia, respectivamente, para $a = 1$ y $a = 3$ y para $m = 1.5$ y $m = 4$. Estos valores son coincidentes con los encontrados para el

sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{L-H}$, operando en las mismas condiciones experimentales. Si se considera que el Cu^{2+} presenta número de coordinación $n = 6$, y que L^- se coordina como bidentado, cabría sugerir, para $a = 1$ y $m = 15$, las siguientes fórmulas: $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^-)(\text{OH}_2)_4]^+$ y $[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^-)\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^-)\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^-)(\text{OH}_2)_3]^+$, respectivamente, entre otras. La especie compleja de estequiometría definida por $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L}^-] = 1/1$ fué detectada con anterioridad por Truchya (45).

Para $a = 3$ y $m = 4$, cabe pensar en la total precipitación de los iones Cu^{2+} , en forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

La aplicación de los métodos espectrofotométricos de Job (Figura 4.43) y de Yoe-Jones (Figura 4.52) permite detectar ambas especies complejas de estequiometría dada por valores de $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}]$ iguales a $1/1$ y $1/2$, las cuales podrían ser las mismas ya detectadas a partir de las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica, respectivamente.

La primera de dichas especies complejas se detecta también al utilizar el método de Harvey-Manning (Figura 4.60), método que indica también la formación de otras dos especies complejas, de $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}] = 3/1$ y $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}] = 5/1$.

Para justificar la existencia de una especie compleja de relación $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}] = 3/1$, habría que pensar que L^- ó L-H se coordinase, quizá por los tres átomos de oxígeno sustituyentes en 2, 4 y 6 a tres iones Cu^{2+} diferentes lo cual es altamente improbable. Más difícil aun es justificar la posible especie compleja de $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{L-H}] = 5/1$.

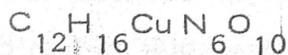
La aplicación de los métodos de Job y de Yoe-Jones han permitido calcular, respectivamente, las constantes de equilibrio, β_1 y β_2 , encontrando para las mismas los valores de:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 1'27 \times 10^5 \\ \beta_2 &= 1'90 \times 10^9\end{aligned}$$

Los valores de β_1 y β_2 han sido contrastados con otros existentes en la bibliografía. Leermakers (44) da para β_2 el valor de $9'1 \times 10^6$ y Vanderwalle (98) da los valores de $\beta_1 = 5 \times 10^4$ y $\beta_2 = 9'1 \times 10^7$. Todos estos valores son muy inferiores a los encontrados por nosotros. Aun cuando las condiciones experimentales difieren sensiblemente, las diferencias observadas para los valores de β_1 y β_2 , parecen excesivamente grandes. Conviene señalar, no obstante, que tanto el ácido violúrico como el 1,3-dimetil-violúrico son unos excelentes agentes complejantes de los iones alcalinos (42) (43) (100) (105) y que la reacción de formación de violuratos y dimetil violuratos alcalinos tiene lugar en mayor extensión cuando los iones alcalinos se encuentran en forma de sales de ácidos débiles (42)(43), por lo que cabe esperar que cuanto mayor sea la concentración de sales alcalinas de ácidos débiles en el medio, tanto mayor será la concentración de violurato alcalino y más disociado estará el complejo violurato-cobre-II. Estas previsiones podrían estar de acuerdo con la forma en que varía β_2 en los tres casos citados, ya que Leermakers opera en un medio con una fuerza iónica 0'04M mantenida por un tampon acetato y Vandewalle con una fuerza iónica 0'5M en NO_3Na , mientras que nosotros operamos en total ausencia de otros cationes diferentes de Cu^{2+} y H^+ .

A partir de los valores de β_1 y β_2 , determinados por nosotros, se llega fácilmente al cálculo de las constantes de estabilidad $K_1 = 1'27 \times 10^5$ y $K_2 = 1'49 \times 10^4$.

Al concentrar el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$ se forma una fase sólida, constituida por cristales tabulares fuertemente pleocroicos, de color verde muy oscuro, cuya densidad es $\rho = 1.18 \text{ g. cm}^{-3}$. El análisis químico de los mismos conduce a la fórmula empírica



El momento magnético μ_{eff} del ión Cu^{2+} calculado para $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2]$ a partir de la susceptibilidad magnética medida, resultó ser:

$$\mu_{\text{eff}} = 1.99 \text{ M B}$$

que sugiere un solo electrón desapareado, como corresponde al Cu^{2+} .

El espectro de absorción de una disolución acuosa, preparada a partir de la citada fase sólida, presenta en la zona del ultravioleta (Figura 4.93) bandas con máximos a 220 nm y a 313 nm, asignables, respectivamente, a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, al igual que en el L-H. En dicho espectro se observa la desaparición, respecto al L-H, de la banda centrada a 251 nm, asignada a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en la especie molecular L-H; mientras que la de 220 nm asignada a la especie aniónica L^- , aparece muy intensa y bien definida. Ello sugiere que sea L^- la especie probablemente coordinada.

En la zona visible del espectro (Figura 4.94) se observa una banda de absorción ancha e intensa, centrada a 415 nm, la cual puede ser asignada a una transición electrónica de transferencia de carga, que sería responsable del color amarillo-pardo de la disolución (2). Asimismo, a 650 nm se observa una débil banda asimétrica, fácilmente asignable a la transición ${}^2\text{T}_{2g} \leftarrow {}^2\text{E}_g$, en un sistema octaédrico distorsionado, según lo previsto para el efecto Jahn-Teller (2); todo ello indica que $\Delta_0 = 15.385 \text{ cm}^{-1}$, valor

sensiblemente superior al correspondiente al $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, en el que $\Delta_o = 11.500 \text{ cm}^{-1}$ (2).

El espectro de absorción de la fase sólida en la zona del infrarrojo aparece representado en la Figura 4.95, en el que se han asignado las bandas que se han considerado más significativas.

Las bandas de absorción centradas a 3520 cm^{-1} y 3440 cm^{-1} , son asignables a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica $\nu_{\text{as}}(\text{O-H})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{OH})$ respectivamente, de agua coordinada. Las bandas centradas a 1215 cm^{-1} , 753 cm^{-1} y 630 cm^{-1} (no aparece en L-H) pueden ser asignadas, respectivamente, a $\delta(\text{O-H})$, $\nu(\text{O-H})$ y $\rho_{\text{w}}(\text{OH}_2)$ de agua coordinada. Todo ello sugiere la presencia de moléculas OH_2 unidas al Cu^{2+} .

A 2940 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} y a 1360 cm^{-1} se observan tres bandas, que pueden ser asignadas a $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$; $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ y a $\delta_{\text{s}}(-\text{CH}_3)$, respectivamente.

Las bandas que aparecen a 1715 cm^{-1} y 1660 cm^{-1} , asignables a $\nu(\text{C=O})$ se han desplazado hacia frecuencias menores, unos 30 cm^{-1} respecto a las que presenta el L-H; ésto no es de extrañar pues la posición de la banda C=O se ve sensiblemente afectada por la variación de la densidad electrónica y el orden de enlace C-O (80), los cuales se ven modificados como consecuencia de la coordinación.

Las bandas que se observan a 1590 cm^{-1} y a 1420 cm^{-1} se han asignado a $\nu(\text{C=C})$. Dichas bandas aparecen muy intensificadas en las especies complejas, respecto del L-H(103), lo que puede

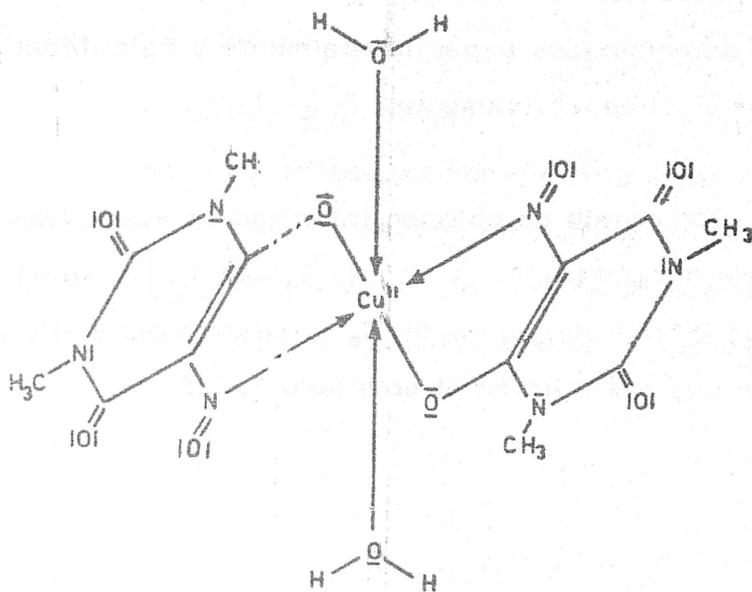
considerarse como indicativo de la coordinación del ligando, como anión, derivado de su forma enólica, al Cu^{2+} .

Aún cuando la posición de la banda de $\nu(\text{N}=\text{O})$ no se observa claramente, pues está incluida en la banda de 1590 cm^{-1} , de $\nu(\text{C}=\text{C})$, cabe pensar que dicho grupo $-\bar{\text{N}} = \bar{\text{O}}$ ha intervenido en la coordinación del ligando a los iones Cu^{2+} . Ello se basa en el hecho de que la banda centrada a 1250 cm^{-1} , que se ha asignado a $\nu(\text{C}-\text{N})$ del grupo 5-nitroso, aparece desplazada respecto de la L-H (donde aparece a 1275 cm^{-1}), lo que puede sugerir que la coordinación al ión Cu^{2+} tiene lugar a través del átomo de nitrógeno del grupo 5-nitroso.

Por otra parte, las bandas que en el L-H aparecen a 1030 cm^{-1} y a 1060 cm^{-1} , asignables a $\nu(\text{C}-\text{O})$, han sufrido en el $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2]$ una notable disminución en sus intensidades relativas. Ello hace suponer que la coordinación al ión Cu^{2+} tiene también lugar a través del grupo $\text{C}-\bar{\text{O}}$ de la posición seis.

A 315 cm^{-1} el observar una banda que podría ser asignada a $\nu(\text{Cu}^{2+}-\text{O})$,

Todo cuanto se acaba de exponer permite proponer, - como posible, para el $[\text{Cu}^{2+}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2]$ la siguiente estructura:



(5.V)

El estudio térmico de este supuesto complejo de Cu^{2+} se ha realizado a partir de los diagramas de ATD y TG de la Figura 4.96) y del diagrama de CDS (Figura 4.97) .

En la Figura 4.96 se observa, en primer lugar, un efecto endotérmico, centrado a 155°C , que se asocia a una pérdida acumulada de peso del 7.7% respecto a la muestra original. Este efecto se puede asignar a la pérdida de dos moléculas de agua (pérdida de peso calculada igual a 7.70%). A partir del diagrama de C.D.S. se ha calculado el calor absorbido en este efecto, encontrándose que es de 718 cal. g^{-1} , valor muy superior al calor de sublimación del agua (620 cal. g^{-1}), lo que hace suponer que este agua esté fuertemente retenida.

Los efectos exotérmicos que aparecen centrados a 260°C y 315°C (el primero muy intenso y agudo y el segundo poco definido) se pueden asignar a la pirolisis y posterior combustión de los ligandos . La pérdida acumulada de peso de ambos efectos es del 83.2% , valor que está en buen acuerdo con el calculado (82.99%) suponiendo que el residuo sólido pueda ser CuO .

A 515°C aparece un efecto exotérmico que se puede asignar a la reducción térmica del CuO a Cu . Las pérdidas de peso acumuladas, determinadas experimentalmente y calculadas, son del 87.2% y 86.41% , respectivamente.

Con objeto de obtener información acerca de la estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2]$ se ha iniciado un estudio por difracción de rayos X, siguiendo para ello el método del cristal único, descrito en el apartado 3.5.5.

Los diagramas de Weissenberg (Figuras 4.98 a 4.102) nos han permitido determinar la red recíproca correspondiente a las diferentes orientaciones y niveles explorados. En las Figuras 5.2 a 5.6 se han esquematizado los resultados obtenidos. Hay que hacer notar que el área de los círculos es proporcional a la intensidad de la reflexión.

Las conclusiones a que se ha podido llegar tras el estudio de los diagramas de difracción obtenidos son:

- El sistema cristalográfico a que corresponde el cristal estudiado, es el monoclinico.
- Las dimensiones de la celdilla unidad elegida son las siguientes :

$$d(001) = 12'92 \pm 0'09 \overset{\circ}{\text{Å}} \text{ (espaciado basal según la dirección de } C^*)$$

$$a = 7'35 \pm 0'09 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 9'06 \pm 0'09 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 13'88 \pm 0'09 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

y los ángulos de la celdilla unidad:

$$\beta = 111'5^\circ$$

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

y el volumen de la misma :

$$v = 860'311 \pm 0'0007 \overset{\circ}{\text{Å}}^3$$

- Hay dos moléculas por celdilla unidad. De acuerdo con esto, se ha calculado la correspondiente densidad (determinada a partir de los datos roentgenográficos), la cual es de 1.804 g cm^{-3} . Este valor coincide con el determinado picnométricamente que es igual a $1'8 \text{ g cm}^{-3}$.

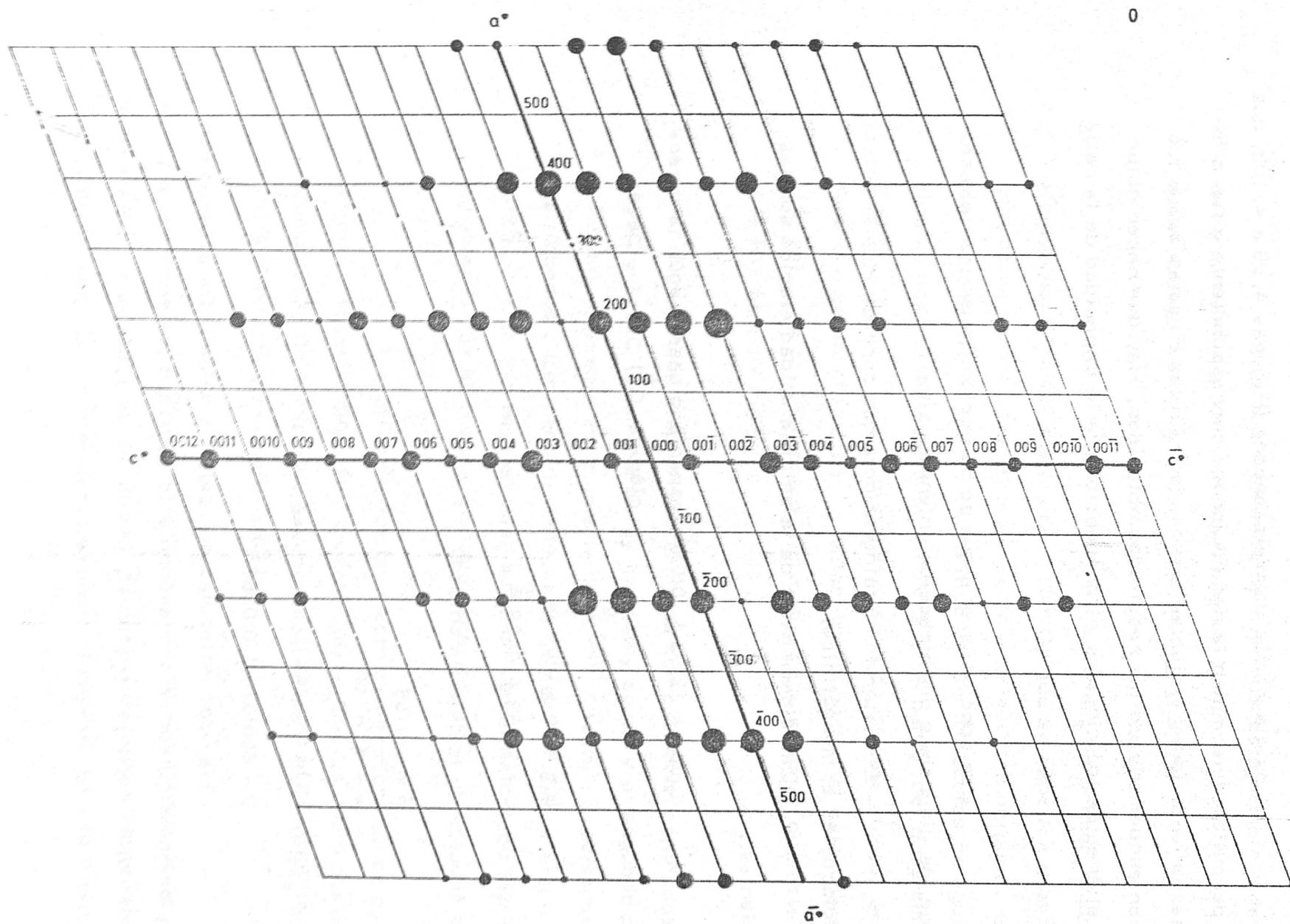


FIGURA 5.2.- Red recíproca de la especie compleja $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$ en el plano (h 0 l).

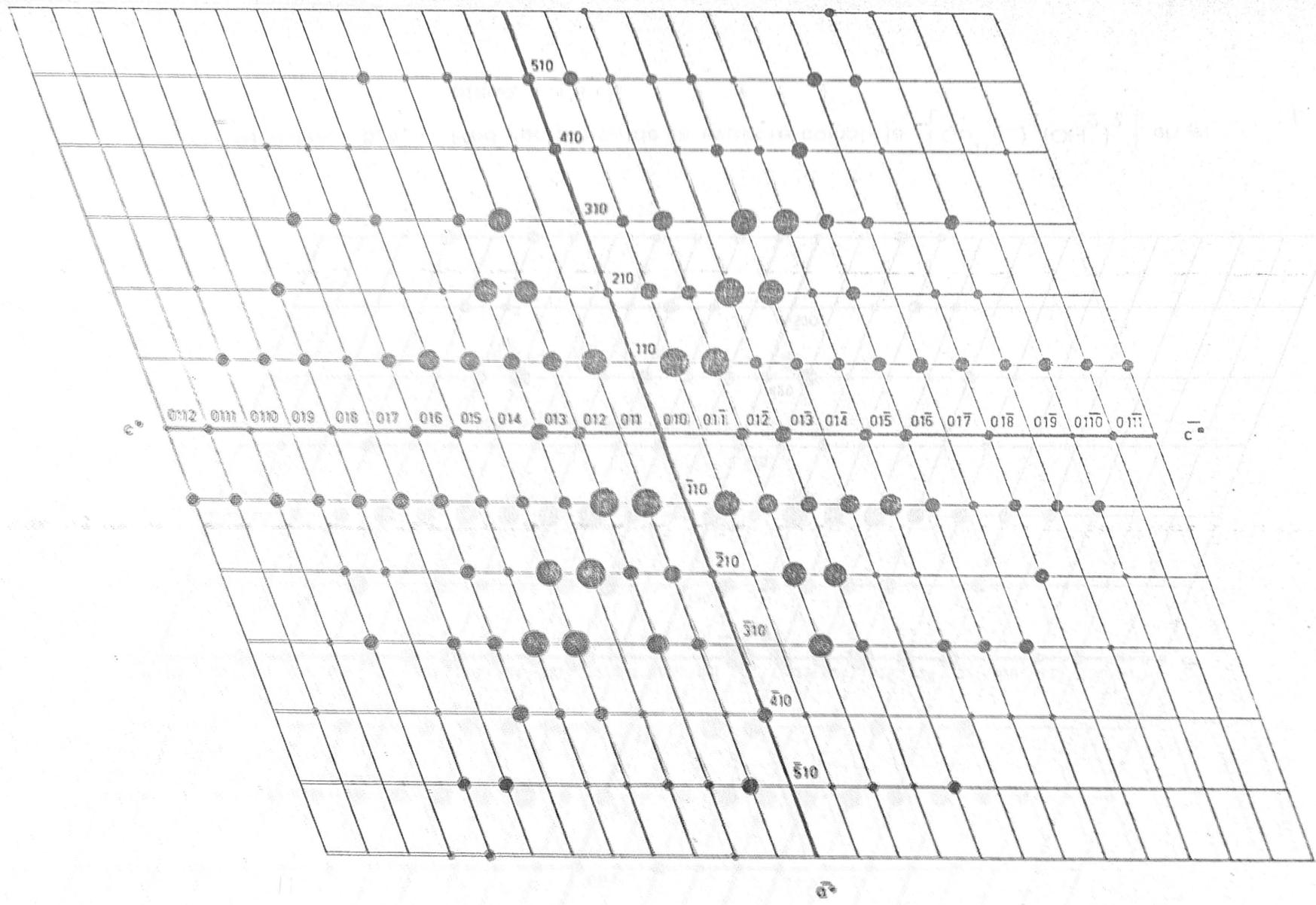
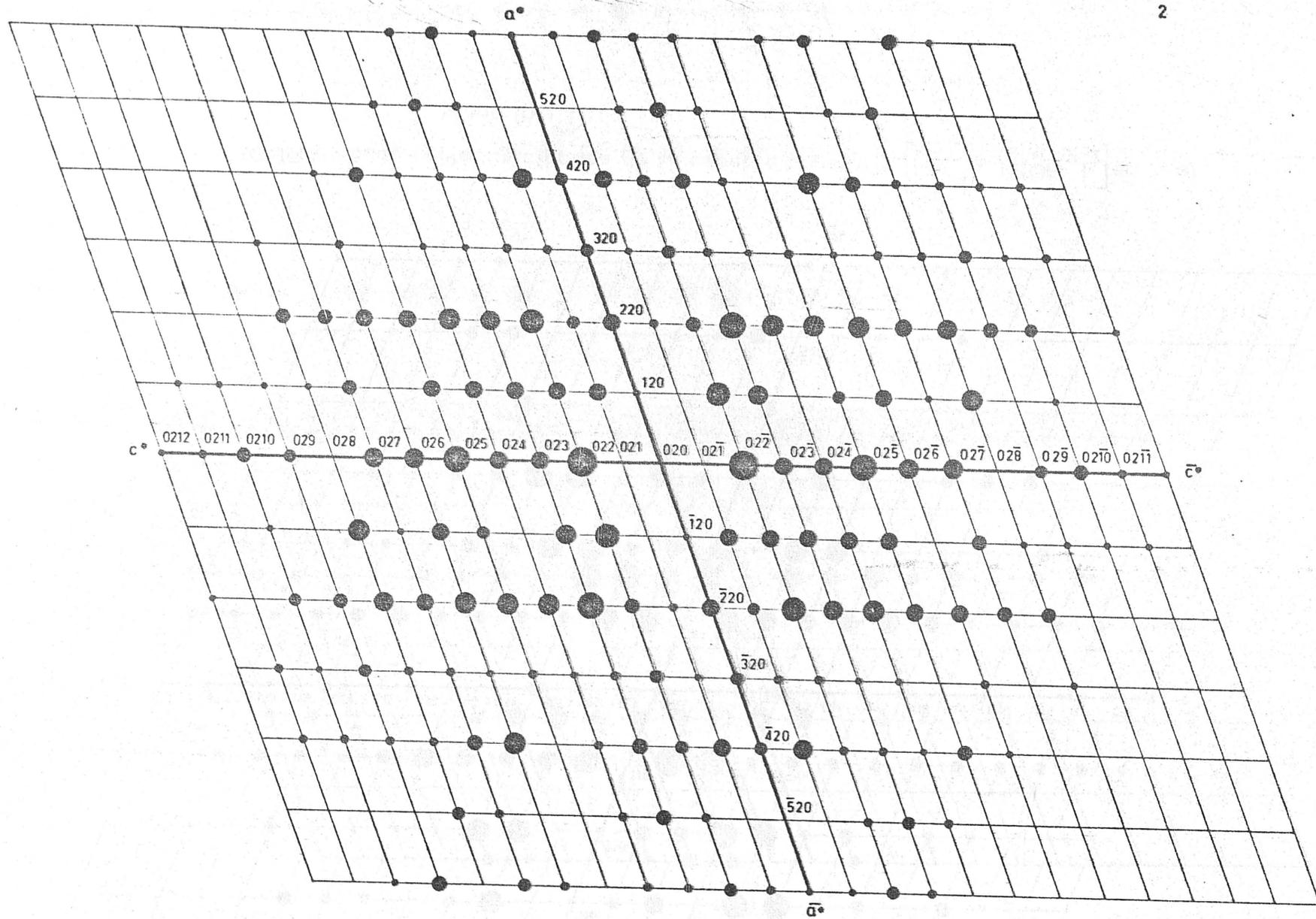


FIGURA 5.3. = Red recíproca de la especie compleja $[Cu^{II}(L)_2(OH_2)_2]$ en el plano $(h 1 l)$.



270

FIGURA 5.4.- Red recíproca de la especie compleja $[Cu^{II}(L)_2(OH_2)_2]^{2+}$ en el plano (h 2 l).

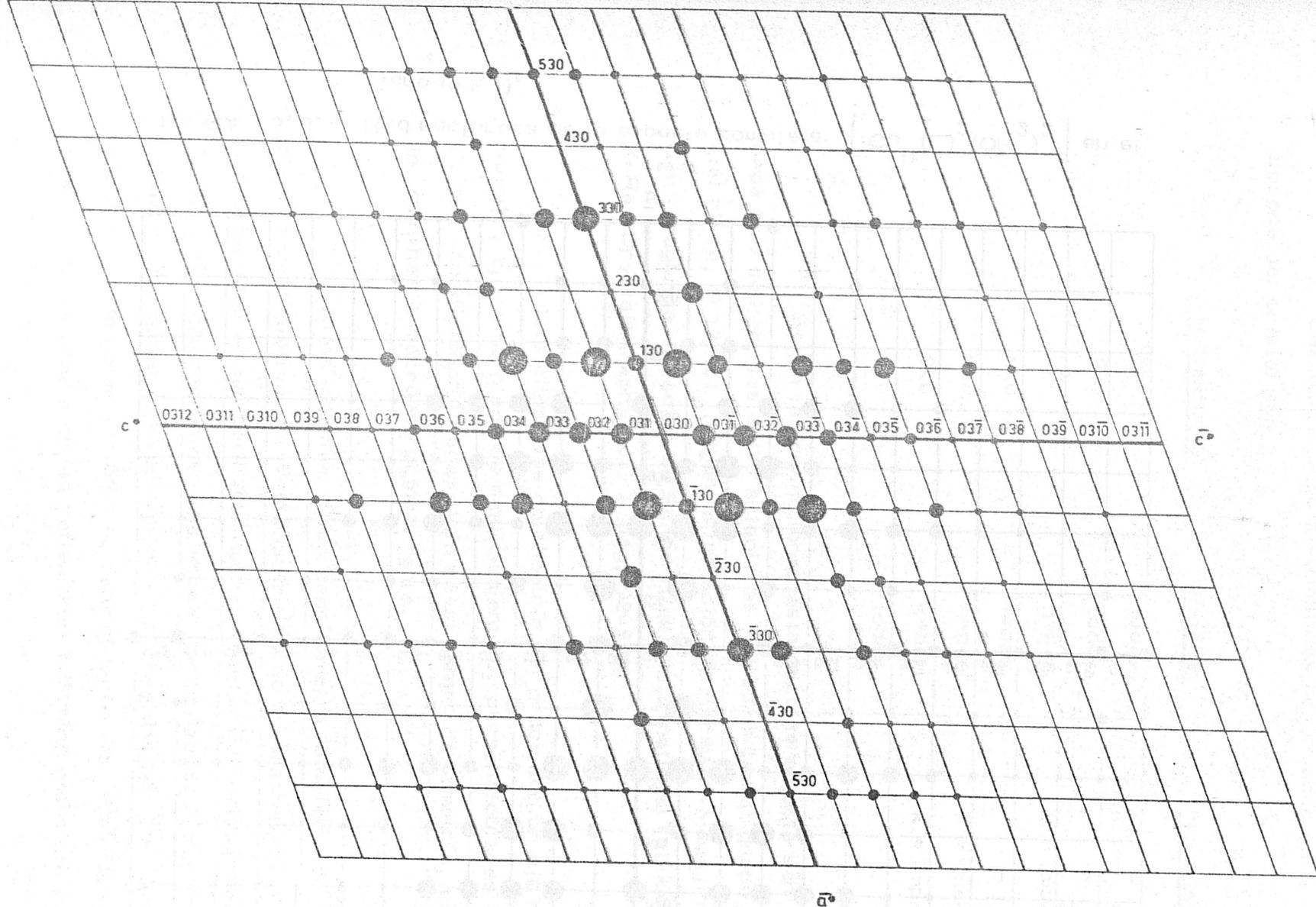


FIGURA 5.5.- Red recíproca de la especie compleja $[Cu^{II}(L)_2(OH_2)_2]$ en el plano $(h\ 3\ l)$.

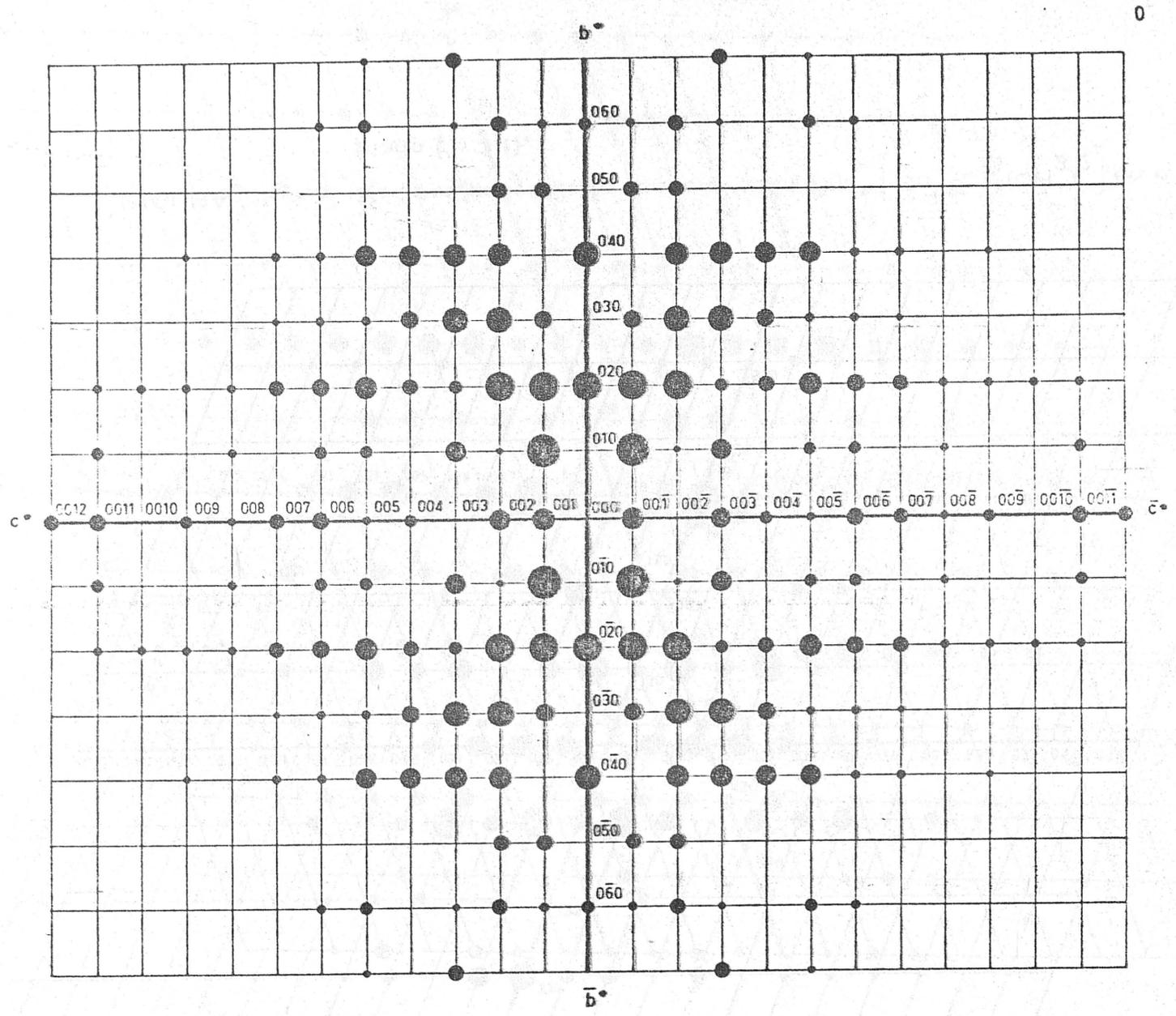


FIGURA 5.6.- Red recíproca de la especie compleja $[Cu^{II}(L)_2(OH_2)_2]$ en el plano (0 k l).

Las extinciones sistemáticas observadas en la red recíproca del cristal son :

<u>Reflexiones</u>	<u>Existen</u>	<u>No existen</u>
hkl	todas	-
0kl	todas	-
h0l	h=par	h = impar
hk0	todas	-
h00	h=par	h = imagen
0k0	k=par	k = impar
00l	todas	-

Según las condiciones establecidas en este sentido para cada tipo de red, los datos anteriores nos conducen al grupo espacial nº 14, P 12/ c1 (según la notación de Hermann-Mauguin) ó C_2^5 (según la notación de Schoenflies) (International Tables for X-Ray Crystallography, vol I pag. 98-99).

Los elementos de simetría del grupo son un eje helicoidal 2_1 , y un plano de deslizamiento c , perpendiculares entre sí, que condicionan la presencia de un centro de simetría, puesto de manifiesto macroestructuralmente.

Al no disponer de un densitómetro fotoeléctrico, las intensidades relativas de ennegrecimiento de las machas de difracción existentes en las películas fueron medidas por estimación visual, por comparación con una escala normalizada. A partir de dichas intensidades, convenientemente corregidas por los factores de Lorentz y de polarización, se determinaron los módulos de los factores de estructura de las reflexiones independientes observadas.

Los valores obtenidos de $|F(hkl)|^2$ para los niveles (h0l) y (0kl) son los que se indican en las Tablas 5.2 y 5.3. A partir de estos valores de $|F(hkl)|^2$ se han realizado las síntesis de Patterson, bidimensionales correspondientes a los niveles (h0l) y al (0kl).

$$P_{xz} = \sum_{h=-5}^6 \sum_{l=0}^{12} |F(hl)|^2 \cos 2\pi(hx + lz)$$

Para valores de $\underline{x}, \underline{z}$, $0 \leq x \leq 0.15$ $\Delta x = 0.01$
 $-0.15 \leq z \leq 0.15$ $\Delta z = 0.01$

$$P_{yz} = \sum_{k=0}^8 \sum_{l=0}^{12} |F(kl)|^2 \cos 2\pi(ky + lz)$$

Para valores de $\underline{y}, \underline{z}$, $0 \leq y \leq 0.15$ $\Delta y = 0.01$
 $-0.15 \leq z \leq 0.15$ $\Delta z = 0.01$

Los dos mapas de Patterson obtenidos son los que se presentan en las Figuras 5.7 y 5.8.

La síntesis de Patterson nos da las distancias interatómicas y su orientación espacial. Además, la intensidad del máximo sigue una proporcionalidad geométrica con el poder difusor de los átomos que forman el par: cuanto más pesado es el átomo, mayor es la intensidad.

Un estudio de los máximos de mayor altura, correspondientes a distancias Cu-Cu, proporcionó las coordenadas de posición de los dos átomos de Cu existentes en la celdilla unidad $(0, 0, 0)$ y $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Sin embargo, las demás distancias no son fácilmente asignables a uniones interatómicas concretas, debido a que los números atómicos del C, N y O no son muy diferentes unos de otros, y, en consecuencia, no es posible distinguirlos entre sí en el mapa de Patterson.

TABLA 5.2

VALORES DE $|F_{HKL}|^2$ OBSERVADOS PARA EL NIVEL (H0L)

H	L	$ F_{HKL} ^2$	H	L	$ F_{HKL} ^2$
0	1	0'639	6	4	1'890
0	2	0'060	6	2	4'549
0	3	1'282	6	1	5'362
0	4	1'312	6	0	2'681
0	5	1'048	-2	11	1'976
0	6	2'653	-2	10	2'729
0	7	2'633	-2	9	3'273
0	8	1'939	-2	6	2'026
0	9	3'001	-2	5	2'128
0	11	5'853	-2	4	1'048
0	12	4'990	-2	3	0'561
2	10	4'817	-2	2	2'462
2	9	3'478	-2	1	1'899
2	8	0'750	-2	0	1'477
2	7	3'878	-4	10	2'000
2	6	2'193	-4	9	1'927
2	5	3'221	-4	6	0'730
2	4	2'273	-4	5	2'006
2	3	2'480	-4	4	3'608
2	2	0'262	-4	3	3'838
2	1	1'818	-4	2	2'106
4	8	1'927	-4	1	3'039
4	6	0'792	-4	0	2'533
4	5	2'882	-5	6	0'988
4	3	4'209	-5	5	2'890
4	2	4'934	-5	4	1'890
4	1	4'213	-5	3	0'910
4	0	3'039	-5	1	1'787
6	5	2'927	-5	0	4'468

TABLA 5.3

VALORES DE $|F_{HKL}|^2$ OBSERVADOS PARA EL NIVEL (0KL)

K	L	$ F_{HKL} ^2$	K	L	$ F_{HKL} ^2$
0	1	0'483	2	10	2'836
0	3	1'099	2	11	1'988
0	4	0'949	3	1	1'705
0	5	0'713	3	2	2'709
0	6	2'255	3	3	3'031
0	7	2'193	3	4	1'916
0	8	0'986	3	5	0'760
0	9	2'377	3	6	1'203
0	11	4'878	3	7	0'693
0	12	3'984	4	0	3'406
1	1	1'139	4	2	3'221
1	2	0'238	4	3	3'546
1	3	1'313	4	4	3'289
1	5	1'113	4	5	3'672
1	6	1'413	4	6	1'386
1	8	1'361	4	7	1'585
1	11	2'964	4	9	0'963
2	0	1'649	5	1	2'152
2	1	1'765	5	2	2'405
2	2	2'046	6	0	2'251
2	3	0'983	6	1	1'500
2	4	1'398	6	2	3'469
2	5	2'980	6	3	0'792
2	6	2'324	6	5	2'681
2	7	2'804	6	6	1'872
2	8	1'470	7	3	3'308
2	9	2'538	7	5	0'976
			8	4	0'996



FIGURA 5.7.- Patterson bidimensional (ac) del complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OA}_2)_2]$.

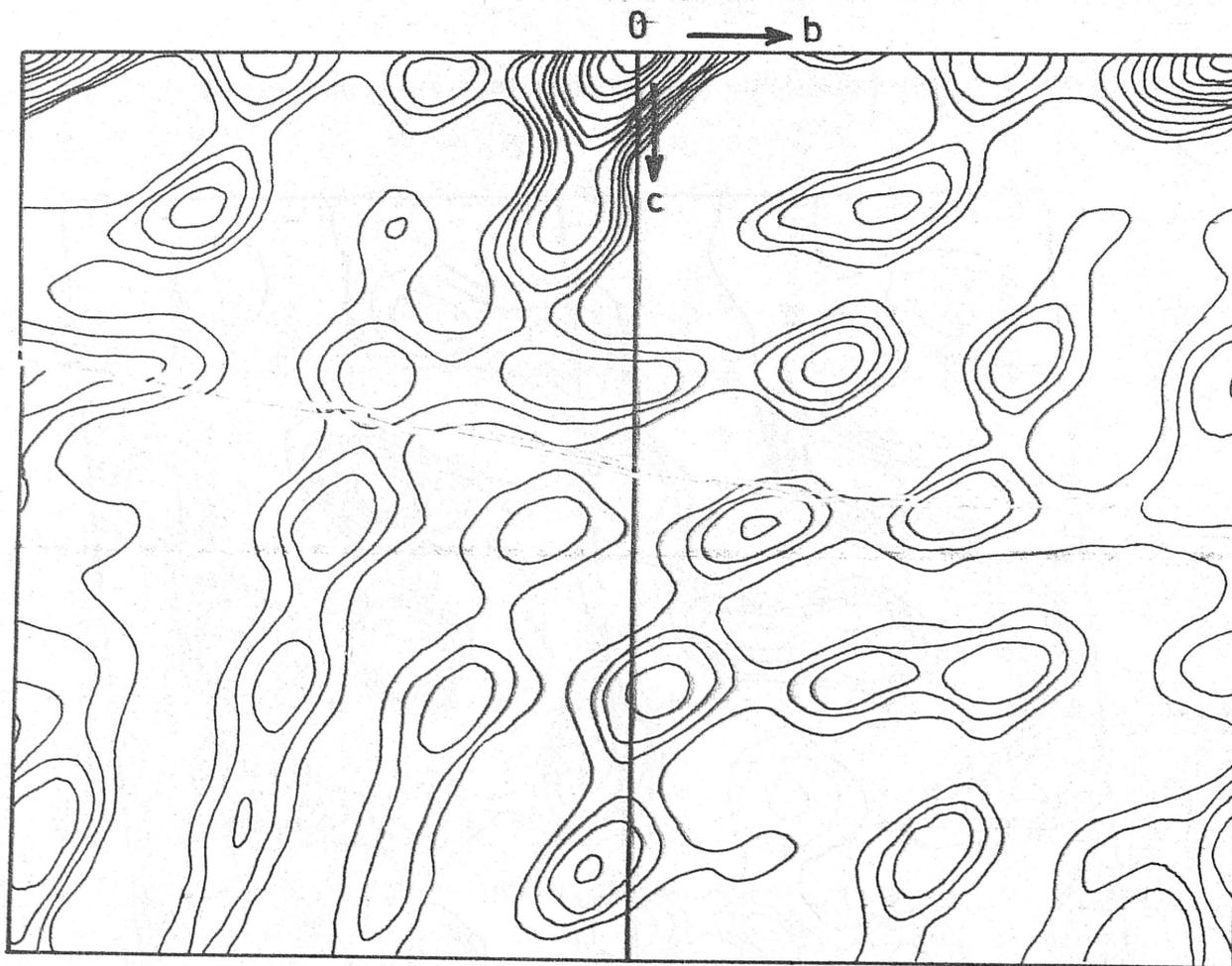


FIGURA 5.8.- Patterson bidimensional (bc) del complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$.

Con los datos de que ya se dispone, unidos a los encontrados en la bibliografía para moléculas similares (100), se hizo una hipótesis acerca de las posiciones atómicas, en el cristal de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2]$, tomando para ello como origen de coordenadas el centro de simetría ocupado por uno de los iones cobre.

Con las fases proporcionadas por las posiciones de los átomos según esta primera hipótesis, se realizó el cálculo de la distribución de la densidad electrónica, en el sistema bidimensional correspondiente al nivel (0kl), utilizando para ello la ecuación de la síntesis de Fourier:

$$\rho(y, z) = \sum_{k=0}^8 \sum_{l=0}^{12} F_{kl} \cos 2\pi (ky + lz)$$

De esta forma se obtiene el primer mapa de Fourier (Figura 5.9), en el cual son fácilmente identificables los átomos de cobre, por su gran densidad electrónica respecto a los demás átomos presentes en la molécula. Debido precisamente a lo elevado de la densidad electrónica del cobre, los demás átomos no son fácilmente reconocidos, ya que el cobre domina la dispersión.

El estudio de la función bidimensional de Fourier, por una parte confirma la posición de los dos átomos de cobre y, por otra, ha permitido establecer una nueva hipótesis sobre las posiciones que ocupan todos los átomos existentes en la celdilla unidad.

De acuerdo con esta nueva hipótesis, se recalcularon los factores de estructura.

El cálculo del factor de acuerdo, realizado a partir de las posiciones atómicas determinadas siguiendo la síntesis de Fourier, dió un valor $R=0.17$, que resulta demasiado elevado. Como es sabido

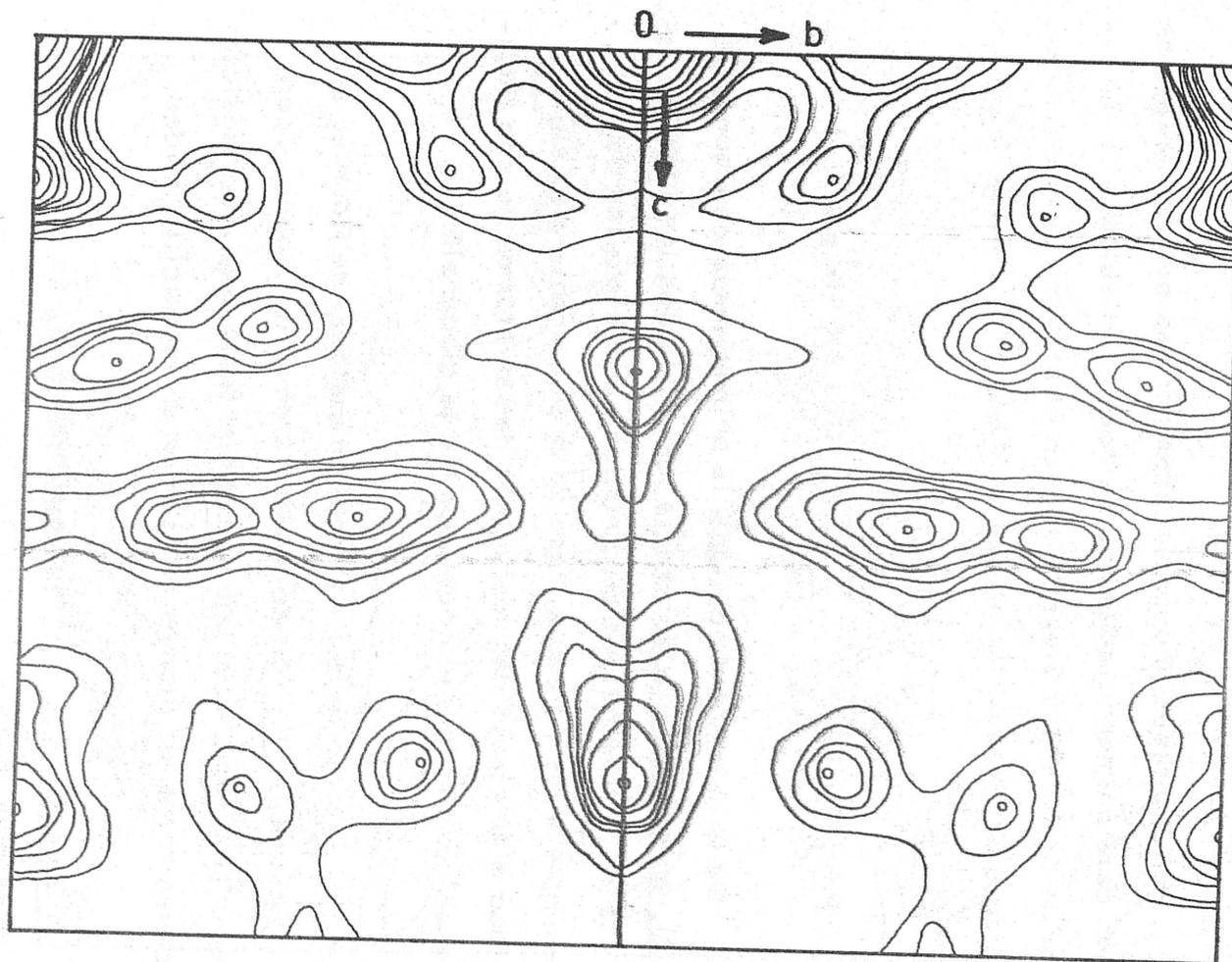


FIGURA 5.9.- Fourier bidimensional (bc) del complejo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{OH}_2)_2]$.

R es un índice del proceso general en la determinación de la estructura. A la vista de este valor de R , habría que efectuar nuevas y sucesivas síntesis de Fourier, hasta obtener un valor de R próximo o igual a cero, lo que obviamente resulta de una extraordinaria laboriosidad.

Las técnicas de registro automático proporcionan una precisión mucho más elevada que el procedimiento seguido por nosotros. Confiamos en que pueda llegarse a establecer la colaboración oportuna para poder determinar, en forma precisa, la estructura del $[Cu^{II}(L^-)_2(OH_2)_2]$. En cualquier caso, se pretende llegar a determinar ésta, en un trabajo posterior.

5.2.10.- Sistema $Zn^{2+}/L-H$

El estudio del sistema $Zn^{2+}/L-H$, en disolución acuosa, ha suministrado muy pocos resultados.

La valoración del $L-H$, en presencia de Zn^{2+} , en relación $[Zn^{2+}]/[L-H] = 1/1$, seguida conductimétrica y potenciométricamente ha permitido obtener las curvas que aparecen en las Figuras 4.6 y 4.8 las cuales presentan puntos de equivalencia para $a=1$ y $a=3$. El primero de tales puntos de equivalencia corresponden a la formación de una especie compleja tal como $[Zn^{II}(L^-)(OH_2)_4]^+$, tampoco se puede descartar a priori que se haya formado el hidroxocatión $[Zn^{II}(HO^-)(OH_2)_5]^+$, sin que sea posible discernir entre una y otra posibilidad, máxime cuando no se ha detectado espectrofotométricamente ninguna especie compleja de cinc. El punto de equivalencia para $a=3$, es fácilmente asignable a la neutralización del $L-H$ y a la formación de $Zn(OH)_2$.

La curva potenciométrica de valoración del L-H, en un sistema de $\left[\text{Zn}^{2+} \right] / \left[\text{L-H} \right] = 1/2$ (Figura 4.10), presenta puntos de equivalencia para $m=1.5$ y $m=4$, asignables, respectivamente, a la posible formación de $\left[(\text{OH}_2)_3(\text{L}^-)\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^-)\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^-)(\text{OH}_2)_3 \right]^+$ y de $2\text{L}^- + \text{Zn}(\text{OH})_2$.

Como ya se ha indicado antes, ninguno de los métodos-espectrofotométricos utilizados ha permitido detectar especies complejas de cinc.

Tampoco se ha podido obtener ninguna fase sólida definida que contenga cinc. Por más que se concentre el sistema $\text{Zn}^{2+}/\text{L-H}$ no llega a formarse ningún sólido, ni aun cristales de L-H, lo que podría sugerir la existencia, en disolución de una especie compleja, extremadamente soluble, de cinc. Es obvio que al llevar la disolución a sequedad, el producto sólido resultante tendrá la misma composición media relativa, en Zn^{2+} y L-H, que la disolución original.

5.2.11.- Sistema $\text{Ga}^{3+}/\text{L-H}$

Como es bien sabido, los cationes Ga^{3+} se hidrolizan muy fácilmente a valores, incluso bajos, de pH. Así (88) el Cl_3Ga , en disolución acuosa de $0 \leq \text{pH} \leq 2.8$, está disociado según:



Sin embargo, a $\text{pH} > 2.8$, desaparecen los iones Ga^{3+} , de forma que, si $2.8 < \text{pH} \leq 3.5$, los cationes mayoritarios son $\text{Ga}(\text{OH})^{2+}$.

si $3.5 < \text{pH} < 4.5$, los cationes mayoritarios son $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$.

Para $\text{pH} > 4.5$, todo el galio está como $\text{Ga}(\text{OH})_3$, aun cuando este hidróxido comienza a estar presente, en menor o mayor proporción, para $\text{pH} \geq 3.0$.

Por otra parte, es sabido que cuando se encuentra presente en la disolución un agente complejante, como puede ser el L^- , es muy frecuente la formación de sales básicas de galio(88).

Todo lo antes expuesto, unido a la facilidad de determinados compuestos de galio (como el Cl_3Ga) de formar aductos, hace difícil la interpretación de los resultados obtenidos al estudiar el sistema $Ga^{3+}/L-H$, en disolución acuosa.

La curva conductimétrica de valoración del $L-H$ en presencia de Ga^{3+} , para $[Ga^{3+}]_0/[L-H]_0 = 1/1$ (Figura 4.7), presenta un punto de equivalencia para $a=2$ ($pH = 4.4$) que podría asignarse a la formación de la especie compleja $[Ga^{III}(L^-)(OH)(OH_2)_3]^+$.

Por otra parte, las curvas potenciométricas de valoración (Figuras 4.9 y 4.11) presenta puntos de equivalencia para $a=3$ ($pH = 4.8$) y $m=4$ ($pH = 6.8$), respectivamente. El primero de ellos ($a=3$) podría asignarse, indistintamente, a la formación de alguno de las siguientes especies complejas $[Ga^{III}(L^-)_3]$ ó $[Ga^{III}(L^-)(OH^-)_2(OH_2)_2]$, de las que la segunda parece la más probable. El segundo ($m=4$) podría asignarse a la formación de $[Ga^{III}(L^-)_2(OH^-)_2]^-$ o, menos probablemente, $[Ga^{III}(L^-)(OH^-)_3(OH_2)]^-$. En realidad, no es posible inclinarse, con los datos que hemos podido obtener, por ninguna de las anteriores suposiciones.

El método espectrofotométrico de Yoe-Jones no ha resultado de utilidad en este caso. Los de Job (Figura 4.44) y de Harvey-Manning (Figura 4.61) indican, cada uno de ellos, la presen-

cia de una especie compleja con $\frac{[Ga^{3+}]}{[L-H]}$ igual a 1/2 y a 1/1, respectivamente. Dadas las condiciones en que se ha operado ($3.5 \leq pH \leq 4.0$) no puede descartarse que se tratara de especies hidroxicomplejas de Ga^{3+} que incluso podrías ser las $[Ga^{III}(L^-)_2(OH^-)_2]^-$ y $[Ga^{III}(L^-)(OH^-)_2]$, ya citadas.

Como ya se indicó en el apartado 3.4.11 no se ha podido aislar ninguna fase sólida que contenga Galio.

El estudio de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación muestra que el uso de los métodos de enseñanza por descubrimiento y de aprendizaje cooperativo, en el aula de matemáticas, favorece el desarrollo de habilidades y actitudes positivas en los estudiantes, así como el fortalecimiento de su autoestima y su capacidad de resolución de problemas.

En consecuencia, se recomienda a los docentes utilizar estos métodos de enseñanza en sus aulas, ya que favorecen el aprendizaje significativo y el desarrollo de las habilidades matemáticas de los estudiantes.

VI. - CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que el uso de los métodos de enseñanza por descubrimiento y de aprendizaje cooperativo, en el aula de matemáticas, favorece el desarrollo de habilidades y actitudes positivas en los estudiantes, así como el fortalecimiento de su autoestima y su capacidad de resolución de problemas.

En consecuencia, se recomienda a los docentes utilizar estos métodos de enseñanza en sus aulas, ya que favorecen el aprendizaje significativo y el desarrollo de las habilidades matemáticas de los estudiantes.

Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que el uso de los métodos de enseñanza por descubrimiento y de aprendizaje cooperativo, en el aula de matemáticas, favorece el desarrollo de habilidades y actitudes positivas en los estudiantes, así como el fortalecimiento de su autoestima y su capacidad de resolución de problemas.

En consecuencia, se recomienda a los docentes utilizar estos métodos de enseñanza en sus aulas, ya que favorecen el aprendizaje significativo y el desarrollo de las habilidades matemáticas de los estudiantes.

Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que el uso de los métodos de enseñanza por descubrimiento y de aprendizaje cooperativo, en el aula de matemáticas, favorece el desarrollo de habilidades y actitudes positivas en los estudiantes, así como el fortalecimiento de su autoestima y su capacidad de resolución de problemas.

VI. - CONCLUSIONES

El estudio de las reacciones de algunos iones de los elementos del primer periodo de transición con el ácido 1,3-dimetil-violúrico, en disolución acuosa, ha permitido obtener los resultados experimentales - expuestos en el Capítulo IV. Estos resultados, obtenidos mediante la utilización y combinación de diversas técnicas, una vez coordinados entre sí y con otros existentes en la bibliografía, han permitido establecer, entre otras, las siguientes conclusiones:

1ª .- Por hidrólisis ácida del 1,3-dimetil-violúrico-5-nitroso-uracilo, se ha preparado el ácido 1,3-dimetil-violúrico, L-H, el cual se ha obtenido en forma de cristales aciculares incoloros, constituidos por el dihidrato de la forma dímera de dicha sustancia.

En disolución acuosa, el L-H se comporta como un ácido débil, cuya constante de disociación es $K_a^{293} = 2.24 \times 10^{-6}$.

Los valores medios de la entalpía, ΔH , y la entropía, ΔS , de disociación, calculados por diferentes métodos, son de 3,4 Kcal. mol^{-1} y de $-14.2 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

2ª .- En el sistema $\text{Ti}^{3+}/\text{L-H}$, en disolución acuosa, se han detectado tres posibles especies complejas, en las que la relación $[\text{Ti}^{3+}]/[\text{L-H}]$ es igual a 2/3, 1/2 y 1/3. Para las dos últimas especies, las constantes de equilibrio, β_2 y β_3 , determinados espectrofotométricamente, toman los valores de 3.6×10^{11} y 8.4×10^{15} , respectivamente.

Al concentrar la disolución, se llegan a originar dos fases sólidas diferentes. Una, formada por el reactivo orgánico de partida; la otra, por un sólido pulverulento, constituido fundamentalmente por TiO_2 (Brooquita) fuertemente hidratada, sobre la cual se retiene algo de materia orgánica y, posiblemente, algo de cloruro de titanio.

3ª .- En el sistema $V^{3+}/L-H$, en disolución acuosa, se han detectado especies complejas, de estequiometría definida por valores de la relación metal/ligando iguales a 1/1, 1/2 y 1/3, en las que no se puede descartar que el ión central sea V^{4+} .

Las constantes de equilibrio determinadas espectrofotométricamente son :

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = 1'62 \times 10^5 & K_1 = 1'62 \times 10^5 \\ \beta_2 = 2'24 \times 10^{10} & K_2 = 1'38 \times 10^5 \\ \beta_3 = 1'98 \times 10^{15} & K_3 = 8'84 \times 10^4 \end{array}$$

De forma análoga a lo indicado para el sistema $Ti^{3+}/L-H$, en el sistema $V^{3+}/L-H$ se llegan a formar dos fases sólidas diferentes. Una, formada por L-H; la otra, constituida por aproximadamente el 80% de corvusita ($V_2O_4 \cdot 6V_2O_5 \cdot H_2O$), del orden del 10% de materia orgánica y el resto de agua y algo de cloruros de vanadio.

4ª .- En el sistema $Cr^{3+}/L-H$ en disolución acuosa han sido detectadas cuatro diferentes especies complejas.

Las especies complejas de estequiometría definida por valores de la relación $[Cr^{3+}]/[L-H]$ iguales a 1/1 y 1/2, detectadas espectrofotométricamente, podrían corresponder a posibles especies hidroxicomplejas de Cr^{3+} , postuladas a partir de los resultados obtenidos mediante las citadas técnicas conductimétricas y/o potenciométricas. Para las especies citadas, se han determinado, asimismo, espectrofotométricamente los correspondientes valores de β_1 y β_2 y de K_1 y K_2 , que fueron los siguientes:

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = 2'52 \times 10^5 & K_1 = 2'52 \times 10^5 \\ \beta_2 = 2'57 \times 10^{10} & K_2 = 1'02 \times 10^5 \end{array}$$

5a.- En el sistema $Mn^{2+}/L-H$, en disolución acuosa, no se ha -
llegado a confirmar la existencia de especies complejas sufi-
cientemente estables. Unicamente, el estudio de la curva con-
ductimétrica de valoración, sugiere la formación de una posible
especie compleja, cuya estequiometría no resulta fácil de -
establecer.

En dicho sistema $Mn^{2+}/L-H$ llega a formarse una fase -
sólida cristalina, soluble en agua, de color amarillo, la cual
parece estar constituida por hexahidroxo, bis (1,3-dimetil-2,
4-dioxo-5-nitroso-1,2,3,4-tetrahidro-pirimidina-6-oxido) -
 μ -1,3-dimetil-2,4-dioxo-6-hidroxi-5-nitroso-1,2,3,4-tetra-
hidro-pirimidina, dimanganeso (IV).

6a.- En el sistema $Fe^{2+}/L-H$, en disolución acuosa, se han detec-
tado tres posibles especies complejas diferentes, para las -
cuales, la relación metal/ligando toma valores iguales a 1/1,
2/3 y 1/3, respectivamente.

En fase sólida se ha obtenido una especie compleja que -
responde a la fórmula $[Fe^{II}(L^-)_2] \cdot 6H_2O$. Cabría pensar
que la especie compleja molecular $[Fe^{II}(L^-)_2]$ presentara
una estructura plano-cuadrada, y que dichas moléculas se -
unieran entre sí a través de moléculas de agua, de forma análo-
ga a como ocurre en el $Fe^{II}Cl_2 \cdot 2H_2O$.

7a.- En el sistema $Fe^{3+}/L-H$ se han detectado especies complejas
de estequiometría definida por valores de la relación metal/ligan-
do iguales a 1/1, 1/2 y 1/3. Es probable que en dichas especies
complejas, que podrían ser polinucleares, se encuentren grupos
 HO^- coordinados, en relación $[Fe^{3+}]/[HO^-]$ tanto más -
baja cuanto más elevado es el pH del medio.

Al concentrar la disolución se forman cristales del dihidrato de la forma dímera del ácido 1,3-dimetil-violúrico, impurificados con hierro-III y, cuando se ha llegado casi a sequedad, un gel de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, fuertemente hidratado.

- 8ª .- Las posibles especies complejas detectadas en el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$ en disolución acuosa son, probablemente, de Co^{3+} . Cuando se opera en medio básico, no se puede descartar la existencia de especies bi o polinucleares de Co^{3+} , en las que estos iones se encuentren unidos entre sí a través de grupos HO^- puentes.

Cuando no se controla el pH del medio, en el sistema $\text{Co}^{2+}/\text{L-H}$ podrían formarse especies complejas mononucleares, probablemente de cobalto-III. Se han detectado tres especies diferentes de estequiometría definida por valores de la relación metal/ligando iguales a 1/1, 1/2 y 1/3. Las dos primeras serían especies intermedias, en la formación de la especie estable, para la cual cabría proponer la fórmula $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3]$. La constante de equilibrio $\beta_3 = 117 \times 10^{13}$.

En fase sólida, se ha obtenido el tris (1,3-dimetil-violurato) de cobalto -III, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3]$, en forma de cristales de color rojo oscuro. La estructura del $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^-)_3]$ debe ser octaédrica. La coordinación del L^- parece tener lugar a través del átomo de oxígeno sustituyente en la posición seis, y del átomo de nitrógeno del grupo 5-nitroso.

- 9ª .- En el sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{L-H}$, en disolución acuosa, se han detectado tres especies complejas en las que la relación $[\text{Ni}^{2+}]/\text{L-H}$ ó $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{L}^-]$ es igual a 1/1, 1/2 y 1/3. Para estas especies cabría proponer las fórmulas: $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)(\text{OH}_2)_4]^+$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2]$ y $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_3]^-$, respectivamente. Las constantes de estabilidad son, en los tres casos, del orden de 10^3 .

En fase sólida, se ha obtenido el diacuo, bis (1,3-dimetil-violurato) de níquel-II, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2]$, en forma de cristales color verde claro. La estructura del $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2]$ parece ser octaédrica. La coordinación del L^- parece tener lugar a través del átomo de oxígeno sustituyente en la posición seis y del átomo de nitrógeno del grupo 5-nitroso.

10^a. - En el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{L-H}$ en disolución acuosa, se han llegado a detectar diferentes especies complejas en las que la relación metal/ligando es igual a 1/1, 2/3, 1/2, 3/1 y 5/1. No puede descartarse que algunas de ellas sean hidroxicomplejos.

Las constantes de equilibrio calculadas para las posibles especies mononucleares de cobre-II son :

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = 1127 \times 10^5 & K_1 = 1127 \times 10^5 \\ \beta_2 = 1190 \times 10^9 & K_2 = 1149 \times 10^4 \end{array}$$

En este sistema se ha aislado una fase sólida constituida por cristales tabulares, de $\rho = 118 \text{ g cm}^{-3}$, de color verde muy oscuro, fuertemente pleocroico. Dichos cristales parecen ser de diacuo bis-(1,3-dimetil-violurato) de cobre-II; molécula compleja de simetría distorsionada hacia la de bipirámide tetragonal.

La estructura postulada parece estar de acuerdo con los resultados obtenidos en un estudio estructural, preliminar, de los cristales de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^-)_2(\text{OH}_2)_2]$.

11^a. - Todo cuanto se ha expuesto permite establecer la siguiente conclusión general :

El ácido 1,3-dimetil-violúrico puede comportarse como agente complejante, frente a iones metálicos.

Se ha podido observar que de los cationes estudiados, los de transición presentan mayor reaccionabilidad frente al L-H, que los dos de postransición (Zn^{2+} y Ga^{3+}).

En los distintos sistemas $M^{n+}/L-H$ estudiados, se han detectado un total de 28 especies complejas diferentes, de entre las cuales, las más frecuentes son las mononucleares y, de entre ellas, las de estequiometría definida por valores de la relación metal/ligando igual a 1/1, 1/2 y 1/3.

Se ha observado también una marcada diferencia de comportamiento entre los cationes de transición M^{3+} y M^{2+} , a la hora de formar especies complejas sólidas. Mientras que los primeros han conducido, invariablemente, a la formación de L-H y óxidos o hidróxidos metálicos, los M^{2+} han conducido a la formación de una especie compleja sólida.

Los cationes de postransición Zn^{2+} y Ga^{3+} no han conducido a la formación de ninguna fase sólida.

BIBLIOGRAFIA

- 1) - JASCO, J., *Adriatic and Ionian Seas*, (1971).
- 2) - ...
- 3) - PRATT, H.L., *Inorganic chemistry of Vanadium*, Academic Press, New York (1971).
- 4) - HILL, G.L., PRATT, H.L., ...

VII .- BIBLIOGRAFIA

- 1) - SCHRAUZER, G.N., *Acc. Chem. Res.*, 1, 57 (1968).
- 2) - LANGLEY, L., *Chet. Abstr.*, 1961, 11, 42-47 (1961).
- 3) - ...
- 4) - ...

VII.- BIBLIOGRAFIA

- (1).- BASOLO, F; JOHNSON, R; "Química de los compuestos de coordinación". Editorial Reverté, Barcelona (1967).
- (2).- SUTTON, D; "Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición". Editorial Reverté, Barcelona (1975).
- (3).- PRATT, J.M.; "Inorganic chemistry of Vitamin B₁₂". Academic Press, New York (1971).
- (4).- HILL, H.A.; PRATT, J.M.; Williams, R.P.; "Chemistry in Britain", 5, 156 (1969).
- (5).- SCHRAUZER, G.N.; "Acc. Chem. Res.", 1, 97 (1968).
- (6).- LANGLEY, L.L.; CHEZASKIN, E.; "Physiology of Man", 3rd ed. Van Nostrand-Reinhold, New York, pp 43-47 (1965).
- (7).- PEARSON, R.G.; "Hard and Soft acids and bases". Chem. Brit, 3, 103 (1967) y J. Chem. Edc., 45, 581 (1968).
- (8).- ANDER, P. y SONNESSA, A. J.; "Principios de Química", Ed. Limusa, México (1973).
- (9).- MARTELL, A.E.; and CALVIN, M.; "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", Prentice-Hall, New York (1953).
- (10).- SMITH, L.O.; CRISTOL, S. J.; "Química Orgánica". Reverte, Barcelona, (1970).

- (11).- FREGGLY, J.; RUBIN, L.; *Pharmacology*, 15 (2), 162 (1977).
- (12).- MYSHKIN, V.A.; *Vopr. Reakt. Org. Norme Patol., Mater, Nauchn. Konf. Edit. Baskly. Med. inst. UFA USSR.* 99 (1974).
- (13).- MESZAROS, Z.; KNOLL, J.; SZENTMIKLORIZ, P.; HERMECZ, I.; *Termekek. Gyara. R.T.* 35 pp (1977).
- (14).- SLAMNA, P.; *Acta. Endocrinol.* 71 (2), 265 (1972).
- (15).- TWEIT, U.S.; *Pat* 3, 025, 295 (1962).
- (16).- BARONE, P.; CARROZZA, G.; VERMIGLIO, G.; *Riv. Anat. Patol. Oncol.*, 33, 201 (1968).
- (17).- BARROSO, J.S.; *Katoinatol, Cult.* 8 (2), 207 (1974).
- (18).- SHNEI, I.V.; *Farmakol. Tosikol. Nov. Prod. Khinn. Sint. Mater. Resp. Kon. f;* 3rd p.p. 66-8 (1975).
- (19).- HOSHI, A.; SANEGOSHI, M.; KUSETANI, K.; *Oyo Yakuri* 5 (3), 441 (1971).
- (20).- ISACC, J.P.; LAMB, J.C.; *Trace Subst. Environ Health.* 7, 323 (1973).
- (21).- SHINGARE, M.S.; INCLE, D.B.; *J. Indian. Chem. Soc.*, 53, 1036 (1976).
- (22).- BILLMAN y MEISENHÄIMER; *J. Med. Chem.*, 8, 540 (1965).
- (23).- VARMA, J.P.; *Haryana Agric. Univ. J. Res.*, 2(4), 252 (1972).

- (24).- KUHN, C. W.; *Virology*, 43 (1), 101 (1971).
- (25).- LA COLLA, P.; MARCIALIS, M. A.; FLORE, D; FIRIM, A.; GARZIA, A.; LODDO, B.; *Chemother. Proc. Int. Congr.*, 9 th. 6, 295 (1976).
- (26).- GANAPATHI, K.; y PALANDE, B. N.; *Proc. Ind. Acad. Science*, 37 A, 652 (1953) .
- (27).- MOORE, J. E.; *Assign. Chevron. Research. Co.* 5pp (1977).
- (28).- DOW CHEMICAL, Co. *Neth. Pat. Appl.* 300, 737 (1965).
- (29).- BINDLER and MODEL; *Ger. Pat.* 1, 126, 393 (1962).
- (30).- WOOD, H. V.; BROWN, T. D.; (Phillips Petroleum Co) *U.S.* 3, 563. 971 (Cl. 260. 93. 7 CO8f), 16 Feb. (1971). *Appl.* 26 Sept. 1968 3pp .
- (31).- MURRAY, T. J.; *Def. Publ. U.S. Pat. off* 909.023 (Cl. 096-22; Go 3C) 17 sep. 1973, *Appl.* 290, 936, 21 sept. 1972.
- (32).- TUCCI, E. R.; LI, N. C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 17 (1963).
- (33).- TUCCI, E. R.; TAKAHSHI, F.; TUCCI, V. A.; LI, N. C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1263 (1964).
- (34).- GALISTEO TIRADO, R.; "Estudio de los complejos formados en la reacción del $(NO_3)_2Cu$ con 1,3-dimetil-4-amino-5-nitroso-uracilo". Tesis Doctoral . Facultad de Ciencias. Universidad de Granada (1975).

- (35).- MORA GASCON, P.; "Estudio del 4-amino-5-nitroso-uracilo y de su reaccionabilidad frente a los iones Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} ". Memoria de Licenciatura. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada (1977).
- (36).- AGGARWAL, S. K.; OFOSU, G. A.; WAKU, Y.; J. Clin. Hematol. Oncol, 7, 547 (1977).
- (37).- VAN BROECKHOVEM, C.; DE WACHTER, R.; Arch. Int. Physiol. Biochim., 85 (1), 200 (1977).
- (38).- LOPEZ GARZON, R.; "Estudio de los complejos de Cu^{++} , Ag^+ y Au^{3+} con el 4-amino-1,6 dihidro-1-metil-5-nitroso-6-oxo-2-tiometil-pirimidina". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada (1978).
- (39).- GARCIA MINO, J. S.; "Estudio de la reaccionabilidad del 4-amino-3-metil-5-nitroso-uracilo frente a los iones Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{3+} ". Memoria de licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada (1978).
- (40).- SALAS PEREGRIN, J. M.; "Estudio de los complejos formados por algunos iones de los elementos de la primera serie de transición con el 4-amino-1,6-dihidro-1-metil-2-metoxi-5-nitroso-6-oxo-pirimidina". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada (1979).
- (41).- HERAK, J. N.; HERAK, J. J.; J. Am. Chem. Soc. 94 (22), 7646 (1972).
- (42).- BELTRAN, J.; FAUS, J.; Inform. Quím. Anal., 26 (2), 63 (1972).

- (43).- TAYLOR, M. E.; ROBINSON, R. J.; Anal. Chem. 34 (4), 533 (1962).
- (44).- LEERMAKERS, P. A.; HOFFMAN, W. A.; J. Am. Chem. Soc. 80, 5663 (1958).
- (45).- TSUCHIYA, M.; SASAKI, H.; Nippon Kayaku Kaishi, 12, 2328 (1974).
- (46).- TSUCHIYA, M.; SASAKI, H.; Nippon Kayaku Kaishi, 6, 996 (1975).
- (47).- BILTZ, H.; Ber. Deut. Chem. Ges., 45, 3547 (1912).
- (48).- BILTZ, H.; HAMBURGER, T.; Ber. Deut. Chem. Ges., 49, 649 (1916).
- (49).- BLICKE, F. F.; SCHAAF, R. L.; J. Am. Chem. Soc., 78, 5857 (1956).
- (50).- KLAGES, F.; "Tratado de Química Orgánica" Tomo I 2ª parte p. 746 Reverté, S.A. Barcelona (1968).
- (51).- VALLADAS-DUBOIS, S.; LEMERLE, J.; C.R. Acad. Sc. Paris, 260, 145 (1965).
- (52).- BROWN, D. J.; "The Pyrimidines". Supplement I. Ed. Wiley - Interscience (1970).
- (53).- TAYLOR, M. E.; ROBINSON, R. J.; Talanta, 8, 518 (1961).
- (54).- SPEAKMAN, J. C.; J. Chem. Soc., 855 (1940).

- (55).- CHABEREK, S.; MARTELL, A.; J. Am. Chem. Soc. 74, 5052 (1952).
- (56).- CARLSON, G. A.; McREYNOLDS, J. P. y VERHOEK, F. H.; J. Am. Chem. Soc. 67, 1334 (1945).
- (57).- RODRIGUEZ RIOS, B.; PERALONSO UREÑA, A.; MEDEROS PEREZ, A.; Anales de Química, 59B, 501 (1963).
- (58).- RODRIGUEZ RIOS, B.; MEDEROS, A.; Anales de Química, 65 751 (1969).
- (59).- MEDEROS, A.; RODRIGUEZ GONZALEZ, A.; RODRIGUEZ RIOS, B.; Anales de Química, 66, 531 (1970).
- (60).- RODRIGUEZ RIOS, B.; FUENTES DIAZ, J.; Anales de Química, 73, 428 (1976).
- (61).- FROST, A. E.; CHABEREK, S.; BICKNELL, N. J.; J. Chem. Soc. 79, 2755 (1957).
- (62).- RODRIGUEZ RIOS, B.; MEDEROS, A.; Anales de Química, 65, 557 (1969).
- (63).- BENT y FRENCH, J.; J. Am. Chem. Soc.; 63, 568 (1971).
- (64).- HOLME, A. y LANGMYHR, F. J.; Anal. Chim. Acta, 36, 383 (1966).
- (65).- DIEHL y LIDSTROM, J.; Anal. Chem., 31, 414 (1959).

- (66).- HEADRIGE, J. B. ; "Photometric Titrations", Pergamon Press.,
Londres. (1958).
- (67).- JOB, P.; Ann. Chim. 9, 114 (1927).
- (68).- YOE, J.H.; JONES, A.L.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 111
(1944).
- (69).- HARVEY, A.E.; MANNING, D.L.; J. Am. Chem. Soc. 72, 4488
(1950).
- (70).- VOSBURGH, W.C.; COOPER, G.R.; J. Am. Chem. Soc., 63,
437 (1941).
- (71).- VENKATESWARLU, K.S.; RAGHAVA RAO B.H.; S.V.; Anal.
Chem. . Acta, 13, 79 (1955).
- (72).- BJERRUM, J.; "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution",
Hease and Son., Copenhagen (1941).
- (73).- PERKIN ELMER; Analytical methods for atomic absorption spec-
trofotometric. Edit. The Perkin Elmer Corp. U.S.A.
(1971).
- (74).- KOLTHOFF, I.M.; SANDELL, E.B.; "Análisis Químico cuan-
titativo". Ed. Nigar S.R.L.; Buenos Aires (1972).
- (75).- BRUBACHER, L. J.; y STAFFORD, F.E.; J. Chem. Educ, 39,
574 (1962).
- (76).- SELWOOD, P. W.; "Magnetochemistry" Interscience Publisher,
New York (1956).

- (77).- FIGGIS, B.N.; y NYHOLM, R.S.; J. Chem. Soc. 4190(1958).
- (78).- CURTIS, N.F.; J. Chem. Soc. 3147 (1961).
- (79).- BELL, C.F.; y LOTT, K.A.; "Un esquema moderno de la química inorgánica" . Ed. Alhambra, Madrid (1968).
- (80).- PASTO, D. J.; JOHNSON, C.R.; "Determinación de estructuras orgánicas". Ed. Reverté, Barcelona (1974).
- (81).- SIMON, W.; CLERC, T.; "Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos". Tomo I ed. Alhambra, Madrid (1977).
- (82).- MORCILLO, J.; MADROÑERO, R.; "Aplicaciones prácticas de la espectroscopía I.R.". Ed. Santillana, Madrid, (1962).
- (83).- VANDEWALL, Y.; NICOLE, J.; Bull Soc. Chim. Fr, (7-8Pt) 593 (1977).
- (84).- BATTISTUZZI, R.; PEYRONEL, G.; Transition Met. Chem., 3, 345 (1978).
- (85).- ZAIDE S.A.A.; KHAM, T.A.; Indian J. Chem., 15A, 313 (1977).
- (86).- HESLOP, R.B.; JONES, K.; "Inorganic Chemistry". Ed. Elsevier, Amsterdam (1976).
- (87).- COTTON and WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry" . Third Edition, Ed. Wiley Interscience, New York(1972).
- (88).- BAILAR, J.C.; "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 3, Pergamon Press Oxford (1973).

- (89).- MOENKE, H.; "Mineralspektren" Akademie-Verlag, Berlin, (1962).
- (90).- KUKOVSKII y KONONOV; Rentgen, Miner. Syrya, 1, 120 (1962).
- (91).- ESPINOLA LARA, A.; "Estudio de la oxidación de Mn(II) en medio cianurado con H_2O_2 ". Determinación espectrofotométrica del manganeso" Tesina de Licenciatura. Universidad de Granada (1979).
- (92).- NAKAMOTO, K.; "Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds" 3rd Edition Wiley Interscience, New York (1978).
- (93).- GUTIERREZ RIOS, E.; "Química Inorgánica", Reverté, Barcelona (1978).
- (94).- KUSTER, W.; Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. 155, 173 (1926).
- (95).- CAMBI, L.; LAGANASSO, A.; Gazz. Chim. Ital, 63, 767 (1933).
- (96).- FAUS, J.; MORATAL, J.; BELTRAN, J.; Rev. Acad. Ciencias . Zaragoza, 32 67 (1977).
- (97).- EDMONDS, S.M.; BIRNBAUM, N.; J. Am. Chem. Soc., 63, 1471 (1941).
- (98).- VAMDEWALLE, Y.; NICOLE, J.; Bul Soc. Chim. Fr. nº 9-10 829 (1977).
- (99).- ROSSOTTI, F.J.C.; ROSSOTTY, H.; "Determination of Stability Constantes" McGraw-Hill (1961).

- (100). - GILLIER, H.; Compt. Rend., 257 (2), 427 (1963).
- (101). - DIAZ PEÑA, M.; ROIZ MUNTANER, A.; "Química Física" .
Alhambra, Madrid (1972).
- (102). - BLAZEK, A.; "Thermal Analysis". Van Nostrand Reinhold
Company, London (1972).
- (103). - BAÑARES, M. A.; ANGOSO, A.; YAÑEZ, S.; Anales de Química,
75 , 795 (1979).
- (104). - NAKAMOTO, K.; McCarthy, P. J.; MARTELL, A. E.; J. Am. Chem.
Soc., 83 , 1272(1961).
- (105). - BOGONOSTSEV, A. S.; Izv. Vysshkh. Ucheln. Zavedenii, Khim.
ikhim, Tekhnol, 7 (1), 15 (1964).